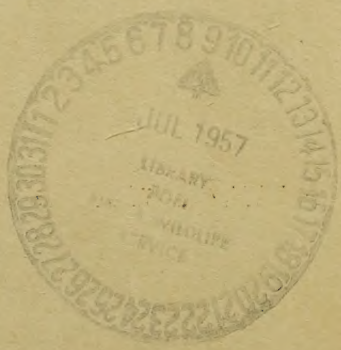
Reports

日本水産株式会社研究所報告

— 第 8 号 —

THE REPORTS OF THE RESEARCH LABORATORY
OF NIPPON SUISAN KAISHA, LTD.
No. 8



昭和 3 2 年 5 月

日本水産株式会社研究所

The Research Laboratory of Nippon Suisan Kaisha, Ltd.

May 1957

日本水産株式会社研究所報告目次

水産缶詰の Struvite に関する研究

（才3報）かに缶詰の製造条件と生成量の関係 …… 山田明男 …（1）

（才4報）Struvite 防止剤をかに缶詰に使用した効果について …… 山田明男 …（8）

（才5報）原料蟹の種類と状態の Struvite 生成に対する影響 …… 山田明男 …（13）

（才6報）Struvite 防止剤を鮭缶詰に使用した効果について …… 山田明男 …（16）

抹香鯨油の研究

（才4報）リパーゼに依る Wax の精製 …… 藤井　久・松本博吉 …（19）

（才5報）分子蒸溜及び減圧蒸留の組合せに依る Wax と
Glyceride の分離及びそれらの脂肪酸組成 …… 藤井　久・大倉俊一・永田光男 …（24）

鯨油の栄養価に関する研究

（才7報）分子蒸留に依つて分別した脳油並びに皮油の
Glyceride 及びリパーゼ精製せる Wax の栄養価 …… 藤井　久・大倉俊一 …（35）

（才8報）分子蒸留及び減圧蒸留の組合せに依り分離した Wax
と Glyceride の栄養価 …… 藤井　久・大倉俊一 …（39）

鯨油の品質の研究

（才23報）近海産ひげ鯨油の品質と性状 …… 大倉俊一・森　幹男 …（45）

（才24報）南氷洋産ながす鯨油の性状
（特に沃素価の遂年変化について）…… …… 大倉俊一・永田光男 …（51）

（才25報）長須鯨（南氷洋産）の脂皮の含油量と沃素価 …… 大倉俊一・田口吉彦・永田光男 …（57）

（才26報）白長須鯨（南氷洋産）の脂皮の含油量と沃素価 … 大倉俊一・永田光男・中山健三 …（65）

（才27報）タンク貯蔵中の鯨油の品質の低下（I） …… 大倉俊一・永田光男 …（71）

抹香鯨油の研究

（才6報）南氷洋産抹香鯨油の品質、性状 …… 大倉俊一・西村富代 …（75）

（才7報）近海産抹香鯨油の品質、性状 …… 大倉俊一・森　幹男 …（77）

（才8報）抹香鯨（南氷洋産）の脂皮の含油量 …… 大倉俊一・田口吉彦 …（85）

（才9報）抹香鯨（近海産）の鯨体別脂皮油の性状 …… 大倉俊一・後藤賢二 …（88）

（才10報）抹香鯨（近海産）の各部位から得た油脂中の不鹸化物量 …… 大倉俊一・西村富代 …（91）

（才11報）各種市販抹香アルコールの組成 …… 大倉俊一・森　幹男・広井　治 …（95）

CONTENTS

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS

(III) Relation between the formation of struvite and the conditions of manufacture of canned crabs ..... Haruo Yamada ··· (1)

(IV) On effectiveness of sequestering agents in preventing the formation of struvite in canned crabs ..... Haruo Yamada ··· (8)

(V) On the influence of species and condition of raw material for the struvite formation of canned crabs ..... Haruo Yamada ··· (13)

(VI) On effectiveness of sequestering agents for preventing the formation of struvite in canned salmons ..... Haruo Yamada ··· (16)

STUDIES ON SPERM WHALE OIL

(IV) Purification of wax by lipase ..... Hisashi Fujii and Hirokichi Matsumoto ··· (19)

(V) Separation of wax and glyceride by the combination of molecular and high vacuum distillation, and their fatty acids composition ..... Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Mitsuo Nagata ··· (24)

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL

(VII) Nutritive value of glyceride and wax (again purified by lipase), separated from head and blubbeer oil by molecular distillation ..... Hisashi Fujii and Shunichi Okura ··· (35)

(VIII) Nutritive value of wax and glyceride, separated (from sperm whale oil) by the combination of molecular and high vacuum distillation ..... Hisashi Fujii and Shunichi Okura ··· (39)

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL

(XXIII) On the quality and properties of coastal baleen whale oil ..... Shunichi Okura and Mikio Mori ··· (45)

(XXIV) Propertiies of Antarctic baleen whale oil (especially on the yearly variation of iodine value) ..... Shunichi Okura and Mitsuo Nagata ··· (51)

(XXV) Oil content of Antarctic fin whale blubbers and iodine value of blubber oils ..... Shunichi Okura, Yoshihiko Taguchi and Mitsuo Nagata ··· (57)

(XXVI) Oil content of Antarctic blue whale blubbers and iodine value of blubber oils ..... Shunichi Okura, Mitsuo Nagata and Kenzo Nakayama ··· (65)

(XXVII) Depression of the quality of whale oil in tank storage ..... Shunichi Okura and Mitsuo Nagata ··· (71)

STUDIES ON SPERM WHALE OIL

(VI) Properties of Antarctic sperm whale oil ..... Shunichi Okura and Tomiyo Nishimura ··· (75)

(VII) On the quality and properties of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) oil ..... Shunichi Okura and Mikio Mori ··· (77)

(VIII) Oil content of Antarctic sperm whale blubbers ..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ··· (85)

(IX) Properties of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) ..... Shunichi Okura and Kenji Goto ··· (88)

(X) Unsaponifiable matter content of sperm whale oil obtained from various positions of an indivisual whale ..... Shunichi Okura and Tomiyo Nishimura ··· (91)

(XI) Composition of commercial sperm whale alcohols ..... Shunichi Okura, Mikio Mori and Osamu Hiroi ··· (95)

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/reports-of-the-central-research-laboratory_1957-05_32_8

水産缶詰の Struvite に関する研究（才3報）

——かに缶詰の製造条件と生成量の関係——

山　田　明　男

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (III)

——Relation between the formation of struvite and the conditions of manufacture of canned crabs——

Haruo Yamada

The following experimentations were carried on canned crab from Paralithodes camtschatica. Various sample cans were produced aboard the floating cannery "Yoko Maru" operating in the offshore of the western Kamuchatka Peninsula in 1955.

1) The effect of the boiling temperature on the formation of struvite.
2) The effect of the boiling time on the formation of struvite.
3) The effect of the leaving time of the boiled crab on the formation of struvite.
4) The effect of the sterilizing temperature on the formation of struvite.
5) The effect of the sterilizing time on the formation of struvite.
6) The effect of the methods used in exhausting the canned crab on the formation of struvite.

The incidence of crystal formation was greater in the lot in which the crab was boiled at 100°C. than in the lot in which the crab was boiled at 80°C. (Cf. Table 1,2. Plate 1,2.)

The incidence of crystal formation was greater in the lot in which the crab was boiled for 15 minutes than in the lot in which the crab was boiled for 5 minutes. (Cf. Table 3,4. Plate 3,4.)

The incidence of crystal formation was greater in the lot in which the crab was left alone for 1 hour after boiling than in the lot in which the crab was left alone for 17 hours after boiling. (Cf. Table 5,6. Plate 5,6.)

The incidence of crystal formation was greater in the lot in which the canned crab was sterilized at 7 lb. than in the lot in which the canned crab was sterilized at 5 lb. (Cf. Table 7,8. Plate 7,8.)

The incidence of crystal formation was greater in the lot in which the canned crab was sterilized for 120 minutes than in the lot in which the canned crab was sterilized for 80 minutes. (Cf. Table 9,10. Plate 9,10.)

The effect of the exhausting methods was not cleary seen. (Cf. Table. 11,12. Plate 11,12.)

緒　　言

才2報に於てかに缶詰の Struvite 生成に関して、工船と陸上との製造処理方法の異つている主な点について比較検討を行つた。今回は工船製造の処理条件について比較検討を行つた。1) 煮熟温度、2) 煮熟時間、3) 溜蟹時間、4) 殺菌温度、5) 殺菌時間、6) 脱気方法、等の異つた場合について、1955年西カムチヤツカ漁場出漁の洋光丸で試料を製造し、小田原研究所で開缶定量を行い比較した。

実験及び考察

試料の製造

タラバガニ（Paralithodes camtschatica）の漁獲直後の鮮度良好な雄の大型の堅蟹を使つて、各1尾を左右二分して対照とする試料を製造した。製造条件は普通製品に準じた。即ち血抜洗滌5分間、煮熟時間15分間、殺菌は5封度（108.4°C）で80分間行い冷却は扇風機に依つた。

Struvite の定量方法

試料を開缶して硫酸紙と固型物及び液汁とに分け、才1報[1]に詳述した如く筋肉を蛋白分解酵素で分解し、四

塩化炭素液の比重の差に依つて筋肉と結晶を分離した。硫酸紙上の結晶と分離した結晶との Mg を定量して、計算値より各 Struvite 量を出してその合計を試料の Struvite の総量とした。

水素イオン濃度の測定

参考のため液汁の pH を測定した。測定器は Beckman glass pH meter G type を使用した。

硫酸紙上の結晶形の撮影

Softex B type の小型 X Ray発生装置を使用して硫酸紙を直接撮影した。写真の一部を Plate 1～12とした。

1. 煮熟温度の影響

原料蟹を異つた二つの温度で煮熟して製造した缶詰に生成した Struvite 量を比較した。

才1表Ⅰ，Ⅱ，Ⅲの蟹の左右を二分して一方を 100°C、他方を80°Cで15分間煮熟した。製造後 92～439 日を常温に放置して後開缶した。

Table 1. Descriptions on sample crabs used in the experiment concerning boiling temperature

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace Width (mm)	Carapace Length (mm)	Body wt. (kg)	Temp.of boiling (°C)	No. of can	Mixed rate of meat* A	B	C	D
Ⅰ	Aug. 11	N 56°36′ E155°12′	178	157	2.7	100	1	2	3	3	3
						80	1′	2	3	3	3
Ⅱ	〃	〃	180	162	2.1	100	2	2	3	3	3
						80	2′	2	3	3	3
Ⅲ	〃	〃	190	165	2.5	100	3	2	3	3	3
						80	3′	?	3	3	3

* A……Shoulder, B……1st. leg, C……Rakkyo, D……Nanban.

結果は才2表の如くである。即ち高温で煮熟した方が結晶の総量も多く、又硫酸紙上の結晶も大きい。

Table 2. Effect of boiling temperature on the formation of struvite in canned crab

No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg) Parchment paper	Meat and liquid	Total	Size* of struvite on parchment paper
1	92	6.85	57	59	116	Small
1′	〃	6.80	19	20	39	Small
2	407	7.15	27	95	122	Small**
2′	〃	7.11	28	69	97	Very small***
3	439	7.00	34	120	154	Small
3′	〃	7.00	25	87	112	Very small

* Middle……2～3mm, Small……1～2mm, Very small……<1mm.

** Cf. Plate 1, ***Cf. Plate 2.

2. 煮熟時間の影響

煮熟は海水を使用して沸騰後15分間行つているが、此の時間に長短のあつた場合の影響を比較した。才3表のⅣ，Ⅴ，Ⅵの原料蟹を左右に二分して一方を15分間、他方を5分間煮熟した。他は両者同様に製造した。

118～464日間常温に放置して開缶した。結果は才4表の如くである。表によれば 4′，5′，6′の煮熟を5分間行つた缶の方が結晶の総量も少く、形も小さい。

Table 3. Descriptions on sample crabs used in the experiment concerning boiling time

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace Width (mm)	Carapace Length (mm)	Body wt. (kg)	Time of boiling (min)	No. of can	Mixed rate of meat* A	B	C	D
IV	July 18	N 56°23′ E155° 9′	164	145	1.8	15	4	2	2	3	2
						5	4′	2	3	3	3
V	〃	〃	175	157	2.4	15	5	3	3	3	3
						5	5′	3	3	3	3
VI	〃	〃	145	135	1.5	15	6	2	3	3	3
						5	6′	3	3	3	3

* Cf. Table 1.

Table 4. Effect of boiling time on the formation of struvite in canned crab

No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg) Parchment paper	Meat and liquid	Total	Size* of struvite on parchment paper
4	118	6.76	28	80	108	Small
4′	〃	6.80	8	32	40	Very small
5	435	7.00	64	74	138	Small**
5′	〃	6.99	9	45	54	Very small***
6	464	7.02	35	178	213	Middle
6′	〃	7.01	34	120	154	Small

* Cf. Table 2, ** Cf. Plate 3, *** Cf. Plate 4.

3. 溜蟹時間の影響

原料蟹は煮熟後一定時間放置して次の工程に入る（此の放置するのを溜蟹と云う）。此の溜蟹時間を異にして比較した。才5表の蟹Ⅶ, Ⅷ, Ⅸ, を左右に二分して、一方を1時間、他方は17時間溜蟹した。気温は10～12°Cであつた。

Table 5. Descriptions on sample crabs used in the experiment concerning leaving time of boiled crab

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace Width (mm)	Carapace Length (mm)	Body wt. (kg)	Leaving** time (hr)	No. of can	Mixed rate of meat* A	B	C	D
Ⅶ	July 19	N 56°15′ E154°58′	206	180	3.6	1	7	3	3	3	3
						17	7′	3	3	3	3
Ⅷ	〃	〃	205	183	3.6	1	8	3	3	3	3
						17	8′	3	3	3	3
Ⅸ	〃	〃	198	175	2.8	1	9	3	3	3	3
						17	9′	3	3	3	3

* Cf. Table 1, ** 10°～12°C.

他は同条件で殺菌、冷却を行つた。117～464日間常温に放置後、開缶した結果は才6表の如くであつた。溜蟹17時間の7′, 8′, 9′ 缶の方が結晶の総量は少い。硫酸紙上の大きさは7′ 以外は略同じである。

Table 6. Effect of leaving time of boiled crab on the formation of struvite in canned crab

No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)			Size* of struvite on parchment paper
			Parchment paper	Meat and liquid	Total	
7	117	6.81	133	128	261	Large
7′	116	6.75	21	34	55	Middle
8	440	7.03	172	171	343	Middle**
8′	439	7.03	85	167	252	Middle***
9	464	7.05	181	236	417	Small
9′	463	7.04	66	169	235	Small

* Cf. Table 2, Larg……3～4mm, ** Cf. Plate 5, ** Cf. Plate 6.

4. 殺菌温度の影響

殺菌温度を必要以上に高くした場合を比較した。才11表の蟹X, XI, XII を左右に二分して、一方を7封度（111.3°C）、他方を5封度（108.4°C）で80分間殺菌を行つた。他は常法に従つた。常温に106～451日間放置して開缶した。その結果は才8表の如くである。即ち殺菌温度の高い 10, 11, 12 の缶の方が結晶の総量が多い。硫酸紙上の結晶の大きさは差がない。

Tadle 7. Descriptions on sample crabs used in the experiment concerning sterilizing temperature

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace		Body wt. (kg)	Temp. (lb/in^2)	No. of can	Mixed rate of meat*			
			Width (mm)	Length (mm)				A	B	C	D
X	Aug. 2	N 56°36′ E155°16′	182	164	2.8	7	10	2	2	2	3
						5	10′	2	2	2	3
XI	〃	〃	173	159	2.6	7	11	2	2	2	3
						5	11′	2	2	2	3
XII	〃	〃	181	156	2.7	7	12	2	2	2	3
						5	12′	2	2	2	3

*Cf. Table 1.

Table 8. Effect of sterilizing temperature on the formation of struvite

No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)			Size* of struvite on parchment paper
			Parchment paper	Meat and liquid	Total	
10	106	6.88	168	123	291	Small
10′	〃	6.84	140	101	241	〃
11	436	6.99	110	185	295	Small**
11′	〃	6.93	82	99	181	〃 ***
12	451	6.99	94	204	298	Very small
12′	〃	6.99	101	154	255	〃

* Cf. Table 2, ** Cf. Plate 7, *** Cf. Plate 8.

5. 殺菌時間の影響

殺菌時間を長時間行つた場合の影響を比較した。才9表のXIII, XIV, XVの蟹の左右を二分して、一方を80分間、他方を120分間、5封度（108.4°C）で殺菌を行つた。

Table 9. Descriptions on sample crabs used in the experiment cocerning sterilizing time

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace Width (mm)	Carapace Length (mm)	Body wt. (kg)	Steriliz-ing time (min)	No. of can	Mixed rate of meat* A	B	C	D
XIII	Aug. 3	N 56°36′ E155°16′	175	155	2.5	80	13	2	2	3	2
						120	13′	2	2	3	2
XIV	〃	〃	180	160	2.0	80	14	2	2	3	2
						120	14′	2	2	3	2
XV	〃	〃	190	170	3.2	80	15	2	2	3	2
						120	15′	2	2	3	2

* Cf. Table 1.

常温に105～451日間放置して開缶した結果は才10表の如くである。長時間殺菌を行つた13′, 14′, 15′, の缶の結晶は短時間殺菌の13, 14, 15, の缶の結晶より多い。硫酸紙上の結晶の大きさには差異が認められない。

Table 10. Effect of sterilizing time on the formation of struvite in canned crab

No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg) Parchment paper	Meat and liquid	Total	Size* of struvite on parchment paper
13	105	6.82	121	62	183	Small
13′	〃	6.82	62	140	202	〃
14	435	7.01	115	110	225	Small**
14′	〃	7.03	90	153	243	〃 ***
15	451	7.03	162	202	364	Very small
15′	〃	7.02	142	239	381	〃

* Cf. Table 2, ** Cf. Plate 9, *** Cf. Plate 10.

6. 脱気方法の影響

脱気方法は現在は真空巻締が行われているが、過去には加熱脱気法が行われた。Struvite の生成量は過去には少なかつたと云われている。脱気方法を比較した。才11表のXVI, XVII, XVIIIの蟹を左右に二分して、一方を真空巻締を行い、5封度（108.4°C）で80分間殺菌を行つた。他方は100°Cで加熱脱気して後常圧で巻締をなし同様に5封度（108.4°C）80分間殺菌を行つた。常温に105～451日間放置後開缶比較した。結果は才12表の如くである。

表によれば結晶の総量が多い場合も少い場合もあつて、両者の間は明確な差異が認められない。

Tadle 11. Descriptions on sample crabs used in the experiment concerning exhausting method

No. of crab	Date of catch	Fishing station	Carapace Width (mm)	Carapace Length (mm)	Body wt. (kg)	Method	No. of can	Mixed rate of meat* A	B	C	D
XVI	Aug. 3	N 56°36′ E155°16′	180	150	2.7	V. S.**	16	2	2	3	2
						H. E.***	16′	2	2	3	2
XVII	〃	〃	180	150	2.3	V. S.**	17	2	2	3	2
						H. E.***	17′	2	2	3	2
XVIII	〃	〃	180	155	2.4	V. S.**	18	2	2	3	2
						H. E.***	18′	2	2	3	2

* Table 1, ** By vacuumseamer, *** By heating

Table 12. Effect of method used in exhausting on the formation of struvite in canned crab

No. of can	Dayes elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)			Size* of struvite on parchment paper
			Parchment paper	Meat and liquid	Total	
16	105	6.87	129	51	180	Small
16′	〃	6.87	165	161	326	〃
17	436	6.96	73	163	236	Very small**
17′	〃	6.96	54	158	212	Small ***
18	451	7.01	43	169	212	Middle
18′	〃	7.01	58	144	202	Small

* Cf. Table 2, **Cf. Plate 11, ***Cf. Plate 12.

以上種々処理条件を変えて Struvite の生成を比較したが、脱気方法の差異以外は条件によつて生成に差異があつた。此等の差異の起る主な原因についてみることにする。

第13表は、たらばがに缶詰の内容物をミキサーにかけ蒸溜水で抽出した液760ccから各30ccを採り、種々の量のアムモニア水を添加した時の Struvite の生成について観察した結果である。

Table 13. Formation of struvite in extract of canned crab by addition of ammonia water (to 30 cc of extract*)

NH_3 added (mg)	Size of struvite (μ)					pH
	1 min**	1 hr**	2 hr**	3 hr**	24 hr**	
0	—	—	—	—	—	7.2
2	—	—	—	—	—	7.3
4	—	24	32	80	150	7.8
7	—	20	23	32	100	8.0
9	8	15	16	20	80	8.2
11	8	10	10	15	52	8.2
14	8	8	10	10	32	8.4
16	6	8	8	8	12	8.6
18	6	8	8	8	10	8.7
20	6	8	8	8	8	9.0
23	6	8	8	8	8	9.0
34	8***	10***	10***	10***	10***	9.0
45	8***	10***	10***	10***	10***	9.0
68	8***	10***	10***	10***	10***	9.4
91	8***	10***	10***	10***	10***	9.6
114	8***	10***	10***	10***	10***	9.8
(Other reagent added)						
$Ba(OH)_2$	—	—	—	—	—	8.3
$MgCl_2$	—	—	—	—	—	6.2
Na_2HPO_4	—	—	—	—	—	7.4

* 760 cc. of extract was made from canned crab (content 227g) (in 30 cc, Mg 4mg, PO_4 209mg, NH_4 2mg)

** Time elapsed since addition

*** Abnormal form

これによると缶詰中には結晶の三成分中、生成最少必要量が一番多く不足しているのはアムモニウム塩であつて、これが増加すれば更に結晶が生成されることが判る。この結果はアムモニウム塩の添加による抽出液

のpHのアルカリ側への変化によつて、溶解中の Struvite が析出されたものでないことは、Ba (OH)$_2$ 及び Na_2HPO_4 をそれぞれ pH が 8.30 及び 7.41 になるまで添加しても結晶が生成されていないことから明らかである。

又たらばがに肉を加圧加熱する時、処理後の肉中の Volatile basic nitrogen (V.B—N) は圧力の高い程、処理時間が長い程多く増加することは、谷川氏[2]等が報告している。筆者が1956年西カムに出漁の工場で実験[3]した結果も同様であつた。同実験で海水による煮熟でも、加熱時間の長い方が V.B—N の増加は大であつた。例えば、原料蟹の生肉の V.B—N が3.7mg%であつたものが、5分間煮熟では5.6mg%に、15分間煮熟では14.5mg%になつていた。これ等のことから Struvite の量は煮熟温度の低い方が少なく、又時間の短い方が少ないと云う事実が理解し得られる。溜蟹については、煮熟直後11.5mg%の V.B—N を持つていたものが、5°～8°C に20時間放置された後では 7.8mg% に減少していた。即ち溜蟹時間は或る程度長い方が Struvite の量が少いと云う事実もこの現象で説明し得る。

以上のことから考えれば、処理中のアンモニウム塩の増減が主な原因と推定される。しかし鮮度不良のものが鮮度の良いものより Struvite の量が少いと云う才2報[4]の結果と矛盾する様であるが、鮮度不良のもは煮熟の際特に水洗いを丁寧に行うので、可溶性の N 物が洗い去られて寧ろ少なくなつているのではないかと考えられる。

以上の結果から此等処理中に於てアムモニウム塩を如何に少くするかと云うことが、他の成分の充分な存在に於ては、結晶の生成を最少にとどめる方法であろう。従つて、製造後もアムモニウム塩の増加を防止することが又生成生長を少くする方法となるであろう。

総　　括

1) 煮熟温度は低い方が、Struvite 生成量は少ない。
2) 煮熟時間は短い方が、Struvite 生成量は少ない。
3) 溜蟹時間は或る程度長い方が、Struvite 生成量は少ない。
4) 殺菌温度が高くなると、Struvite 生成量は多い。
5) 殺菌時間が長くなると、Struvite 生成量が多い。
6) 加熱脱気と真空巻締との脱気方法の差異は、Struvite 生成量に対する関係が明らかでない。
7) 以上の原因は処理中のアムモニウム塩の増減によると考えられる。

本研究に際し、試料作製に当つて御協力下さつた洋光丸の方々に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) 藤井　久・山田明男：日本水産株式会社研究所報告，No.7,31，(1956)
2) Eiichi TANIKAWA, Minoru AKIBA and Naohiro TAKASAWA：日水誌，21,6,405，(1956)
3) 山田明男：未発表
4) 山田明男・徳田寿男・萩原信道・高野　昇：日本水産株式会社研究所報告，No.7，35，(1956)

水産缶詰の Struvite に関する研究（才4報）

—Struvite 防止剤をかに缶詰に使用した効果について—

山　田　明　男

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (IV)

——On effectiveness of sequestering agents in preventing the formation of struvite in canned crabs——

Haruo Yamada

A considerable effectiveness in preventing the formation of struvite in marine canned products has been obtained by adding of sequstering agents [1), 2)], however, no effectiveness for canned king crabs (Paralithodes camtschatica) has been observed at the concentration used.

Various sample cans were produced in order to explain the effectiveness for canned king crabs aboard the floating cannery "Tokei Maru" operating in the offshore of Bristol Bay and "Hakuyo Maru" operating in the offshore of the western Kamuchatka Peninsula in 1955.

The present study shows the following matters.

1) The addition of 0.5 gr. of Sodium hexametaphosphate (in 1/2 lb. can, ratio to content about 0.22%) prevents satisfactorily the formation of struvite in the canned king crabs which were produced in the offshore of the western Kamuchatka Peninsula (Cf. Table 4,6.,Plate 17,18.), but unsatisfactorily in the offshore of Bristol Bay (howevre, satisfactorily in the character as commodities), (Cf. Table 2,5., Plate 13,14.).

2) Disodium ethylendieminetetraacetate, even adding of 1.5 gr. (in 1/2 lb. can, ratio to content abowt 0.66%), was effectless on both. (Cf. Table 2,4,5,6., Plate 15,19.) (Control--Cf. Plate 16,20.)

緒　　言

Struvite の生成を防止する一方法に、化学薬品を使用することが報告されている[1),2)]。

Robert L. Swaine は Disodium of ethylendiaminetetraacetic acid を0.125—0.5%添加すると防止出来ると報告している。又 Ekkehard L. Kreidl and Earl P. McFee は Sodium-hexametaphosphate を0.5～1.5%添加すれば防止出来ると報告している。此等の防止剤をかに缶詰に使用した場合の効果を検討するため、1955年度のブリストル湾出漁の東慶丸及、西カムチャツカ出漁の白洋丸に於て種々試料を製造した。その結果を報告する。

実験及び考察

供試防止剤

1. Sodium hexametaphosphate（和光純薬工業株式会社　試薬）
2. Disodium ethylendiaminetetraacetate（才一化学薬品株式会社　試薬）

試料の製造

普通製品と同様に製造した。防止剤は巻締直前に直接添加した。原料蟹はすべて、タラバガニ（Paralithodes camtschatica）を使用した。

Struvite の定量

才3報と同様に才1報[3)]に詳述した方法で行つた。

水素イオン濃度の測定

Beckman Model G pH Meter を使用して液汁を測定した。

硫酸紙上の結晶の撮影

Softex B type の小型X線発生装置を使用して撮影した。写真に示す通りである。

I. 防止剤の濃度と効果について

（其の一）才1表の如き原料蟹を使用して東慶丸で製造した。1と2，3と4，5と6の各2尾の蟹の肩肉及び脚肉の腱を除き、フレークにして全部を混合可及的に均一となし、7分割して各缶に225g 肉詰した。各防止剤を

1.5g, 1.0g, 0.5g 添加後殺菌、冷却を常法通り行つた。Struvite を定量した結果は才2表の通りである。

（其の二）其の一と同様才3表の原料蟹で白洋丸で製造した。開缶比較した結果は才4表の通りである。

才2表及び才4表によると（其の一）及び（其の二）何れの場合も Disodium ethylendiaminetetraacetate は 1.5g 添加しても効果がない。濃度が増加するに従つて効果が増加する傾向はある。従つてもつと高濃度になれば生成を防止するであろう。但し後述の色調、香味の関係から実際には更に濃度を高くして使用することは出来ない。Sodium hexametaphosphate は 0.5g (0.22%) でも充分防止効果を表わしている。表中に数字に（ ）を附してあるのは Struvite であつても硫酸紙上で肉眼的に認めることの出来ない程小さなもので、又恐らくは Struvite でない他の Mg 塩の微細な物質が附着しているのかもしれないのであるから、当然無視してもよいものであるが（今回の定量は商品的に適当である CCl_4 の分離のみ行つている）Struvite と計算して一応記載した。防止剤の品質が原因か、0.5g の Sodium hexametaphosphate 以外の防止剤を添加したものは色調及び香味を著しく損つていた。

Table 1. Descriptions on sample crabs used in the experiment

No. of exp.	No. of crab	Date of catch	Fishing station	Width of carapace (mm)	Body weight (kg)
I	1	April 30	N 55° 52′	210	3.7
	2	〃	W 163° 18′	223	4.1
II	3	May 1	N 55° 48′	197	4.2
	4	〃	W 163° 15′	190	3.9
III	5	May 2	N 55° 48′	224	4.5
	6	〃	W 163° 15′	222	5.8

Table 2. Comparison of the formation of struvite in the canned king crabs treated by various concentration of sequestering agents, in the offshore of Bristol Bay

No. of exp.	Sequestering agents Name	Quantity added g (%)	No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)* Parchment paper	Meat and liquid	Total	Size** of Struvite Parchment paper	Meat and liquid
I	H.M.P.[1]	1.5 (0.66)	1	222	6.93	(85)	+	(85)	None	None
		1.0 (0.44)	2	〃	6.80	(66)	+	(66)	〃	〃
		0.5 (0.22)	3	〃	6.85	(83)	+	(83)	〃	〃
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	4	〃	6.79	105	113	218	Large	Large
		1.0 (0.44)	5	〃	6.90	37	129	166	〃	〃
		0.5 (0.22)	6	〃	7.09	163	40	203	〃	〃
	Control	—	7	〃	7.09	158	45	203	〃	〃
II	H.M.P.[1]	1.5 (0.66)	8	257	6.75	(36)	+	(36)	None	None
		1.0 (0.44)	9	〃	6.90	(45)	+	(45)	〃	〃
		0.5 (0.22)	10	〃	7.01	43	54	97	Middle	Small
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	11	〃	6.97	14	159	173	Middle	Middle
		1.0 (0.44)	12	〃	7.01	84	229	313	〃	〃
		0.5 (0.22)	13	〃	7.01	172	242	414	Large	Large
	Control	—	14	〃	7.00	209	122	331	〃	〃
III	H.M.P.[1]	1.5 (0.66)	15	259	6.60	(39)	+	(39)	None	None
		1.0 (0.44)	16	〃	6.70	(44)	+	(44)	〃	〃
		0.5 (0.22)	17	〃	6.80	(39)	+	(39)	〃	〃
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	18	〃	6.70	(+)	(1)	(1)	〃	〃
		1.0 (0.44)	19	〃	6.72	98	120	218	Middle	Middle
		0.5 (0.22)	20	〃	6.92	169	120	289	〃	〃
	Control	—	21	〃	6.77	160	128	288	Large	Large

1) Sodium hexametaphosphate 2) Disodium ethylendiaminetetraacetate

* +…<1mg, ( )…Negligible, because, not a struvite was to be seen by visual observation. Moreover it is daubtful whether fine powder is struvite or not.

** Visual observation

Very large…>5mm, Large…3～5mm, Middle…2～3mm, Small…1～2mm, Very small…<1mm.

Table 3. Descriptions on sample crabs used in the experiment

No. of exp.	No. of crab	Date of catch	Fishing station	Width of carapace (mm)	Body weight (kg)
IV	7	August 21	N 56° 39′	197	3.1
	8	〃	E 155° 09′	197	3.3
V	9	〃	N 56° 39′	201	2.6
	10	〃	E 155° 09′	215	4.0
VI	11	〃	N 56° 39′	201	3.4
	12	〃	E 155° 09′	203	3.5

Table 4. Comparison of the formation of struvite canned king crabs treated by various concentration of sequstering agents, in the offshore of the western Kamutichtka Peninsula

No. of exp.	Sequestering agents: Name	Quantity added g (%)	No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of Struvite(mg)*: Parchment paper	Meat and liquid	Total	Size** of struvite: Parchment paper	Meat and liquid
IV	H. M. P.[1]	1.5 (0.66)	22	141	6.76	(33)	+	(33)	None	None
		1.0 (0.44)	23	〃	6.87	(42)	+	(42)	〃	〃
		0.5 (0.22)	24	〃	6.93	(40)	+	(40)	〃	〃
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	25	〃	6.90	2	2	4	Small	Small
		1.0 (0.22)	26	〃	6.96	7	51	58	〃	〃
		0.5 (0.22)	27	〃	7.00	32	127	159	〃	〃
	Control	—	28	〃	6.92	41	57	98	〃	〃
V	H. M. P.[1]	1.5 (0.66)	29	166	6.80	(33)	+	(33)	None	None
		1.0 (0.44)	30	〃	6.81	(34)	+	(34)	〃	〃
		0.5 (0.22)	31	〃	6.91	(22)	+	(22)	〃	〃
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	32	〃	6.84	3	+	3	Small	Small
		1.0 (0.44)	33	〃	6.93	2	2	4	〃	〃
		0.5 (0.22)	34	〃	7.04	27	23	50	〃	〃
	Control	—	35	〃	6.92	19	29	48	〃	〃
VI	H. M. P.[1]	1.5 (0.66)	36	167	6.86	(31)	+	(31)	None	None
		1.0 (0.44)	37	〃	6.89	(34)	+	(34)	〃	〃
		0.5 (0.22)	38	〃	7.03	(36)	+	(36)	〃	〃
	E.D.T.A.[2]	1.5 (0.66)	39	〃	6.90	2	2	4	Small	Small
		1.0 (0.44)	40	〃	6.98	6	9	15	〃	〃
		0.5 (0.22)	41	〃	7.03	24	51	75	〃	〃
	Control	—	42	〃	6.98	83	50	133	〃	〃

1), 2), *, **, ……Cf. Table 2.

II　一般製品に添加した防止劑の効果

（其の一）ブリストル湾漁場（N56°14′, W161°27′）で漁獲した可及的同一条件の原料蟹（甲巾 180 mm…約15%, 210mm…約58%, 240mm…約27%）を使用し、一般製品（一等品）を144缶製造した巻締前に 4 分割して

1) Sodium-hexametaphosphate　1.0g

2) 〃　0.5g

3) Disodium-ethylendiaminetetraacetate　0.5g

を各36缶宛に添加、残余は無添加のまゝ Control とし巻締、殺菌、冷却、を同一に行つた。常温に186－215日放置して各製品から無作為に 6 個宛採り開缶した。定量比較した結果は才 5 表の如くである。

（其の二）西カムチヤツカ漁場（N56°39′, E155°9′）で漁獲した可及的同一条件の原料蟹を使用して其の一と同様に一般製品（一等品）を 192 缶製造した。防止剤及び其の添加量は其の一と同様に各48個宛製造した。135日—185日常温に放置して各 7 個宛無作為に採り開缶定量した結果は才 6 表の如くである。

Table 5. Effect of sequestering agents on prevemting the formation of struvite in the canned king crabs, in the offshore of Bristol Bay

Sequestering agents		No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)*			Size** of Struvite	
Name	Quantity				Parchment paper	Meat and liquid	Total	Parchment paper	Meat and liquid
H.M.P.[1]	1.0g (0.44%)	1	186	7.00	(51)	+	(51)	None	None
		2	187	6.88	(46)	+	(46)	〃	〃
		3	200	6.75	(51)	+	(51)	〃	〃
		4	201	6.80	(68)	+	(68)	〃	〃
		5	214	7.04	(49)	(2)	(51)	〃	〃
		6	215	7.00	(47)	+	(47)	〃	〃
	0.5g (0.22%)	7	186	7.13	(38)	+	(38)	〃	〃
		8	187	6.92	(49)	+	(49)	〃	〃
		9	200	6.95	45	20	65	Small	Small
		10	201	6.90	47	3	50	〃	〃
		11	214	6.75	70	70	140	〃	〃
		12	215	7.08	(60)	55	(60)+55	None	Middle
E.D.T.A.[2]	0.5g (0.22%)	13	186	7.11	180	187	367	Large	Large
		14	187	6.90	81	227	308	〃	〃
		15	200	6.92	215	225	440	〃	〃
		16	201	6.99	170	204	374	〃	Middle
		17	214	7.07	262	293	555	Middle	〃
		18	215	7.30	232	265	497	Large	Large
Control	—	19	186	7.15	206	198	404	〃	〃
		20	187	6.90	235	98	333	〃	〃
		21	200	7.20	130	133	263	〃	〃
		22	201	6.90	99	160	259	〃	〃
		23	214	7.07	213	273	486	〃	〃
		24	215	6.91	177	139	316	〃	〃

1), 2), *, **, ……Cf. Table 2.

Table 6. Effect of sequestering agents on preventing fonmation of struvite in canned king crabs, in the offshore of the western Kamuchatka Peninsula

Sequestering agent		No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of Struvite (mg)*			Size** of struvite	
Name	Quantity				Parchment paper	Meat and liquid	Total	Parchment paper	Meat and liquid
H.M.P.[1]	1.0g (0.44%)	25	135	7.13	(44)	+	(44)	None	None
		26	156	7.04	(52)	+	(52)	〃	〃
		27	157	7.00	(42)	+	(42)	〃	〃
		28	170	7.10	(58)	+	(58)	〃	〃
		29	171	7.05	(40)	+	(40)	〃	〃
		30	184	7.12	(36)	+	(36)	〃	〃
		31	185	7.09	(42)	+	(42)	〃	〃
	0.5g (0.22%)	32	135	7.20	(50)	(2)	(52)	〃	〃
		33	156	7.02	(57)	+	(57)	〃	〃
		34	157	7.09	(55)	(4)	(59)	〃	〃
		35	170	6.95	(42)	+	(42)	〃	〃
		36	171	7.14	(57)	+	(57)	〃	〃
		37	184	7.26	(50)	+	(50)	〃	〃
		38	185	7.19	(50)	+	(50)	〃	〃
E.D.T.A[2]	0.5g (0.22%)	39	135	7.23	133	111	244	Middle	Middle
		40	156	7.24	50	177	227	Small	Small
		41	157	7.15	119	153	272	Middle	Middle
		42	170	7.29	96	140	236	Small	〃
		43	171	7.30	114	150	264	Middle	〃
		44	184	7.15	88	144	232	Small	〃
		45	185	7.30	92	88	180	Middle	〃
Control	——	46	135	7.02	114	86	200	Very small	Small
		47	156	6.95	81	65	146	Small	〃
		48	157	6.89	86	143	229	〃	〃
		49	170	7.29	144	159	303	〃	Middle
		50	171	7.11	127	98	225	Middle	〃
		51	184	7.02	98	45	143	Very small	Very small
		52	185	7.05	120	107	227	Small	Small

1), 2) *, **……Cf. Table 2.

第5表及び第6表よりすれば其の一及び其の二の何れの場合も、Disodium-ethylendiaminetetraacetate 0.5g 添加では全く効果がない。Sodium-hexametaphosphate 1.0g 添加は充分効果があるが 0.5g添加は、其の一ではやゝ不充分である。ブリストル湾漁場の製品は結晶生成が多いから、同一防止剤でも添加量を増加する必要がある。しかし実用的には効果を認めてよいであろう。防止剤添加のものは、Sodium-hexametaphosphate 0.5g (0.22%) 添加以外のものは、濃度の効果比較の場合と同様色調及び香味を著しく損つている。此の点からしてDisodium-ethylendiaminetetraacetate の利用は困難である。

総　　括

1) たらばがに缶詰に Sodium-hexametaphosphate 0.5g 添加すれば、Struvite の生成を西カムチヤツカ漁場では完全に防止出来たが、ブリストル湾漁場では完全とは云い難いが実用的には 0.5g 添加で充分である。
2) Sodium-hexametaphosphate 0.5g添加以外のものは色調香味を著しく損つた。
3) Disodium-ethylendiaminetetraacetate 1.5g添加しても効果がなかつた。

本研究は、大洋、日魯、日水の共同の基に行われたものである。試料作製に当つて御協力下さつた東慶丸及び白洋丸の方々に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) Robert L. Swain : U.S. 2,680,076, June (1954)
2) Ekkehard L. Kreidl and Earl P. McFee : U.S. 2,555,236, May 29, (1951)
3) 藤井　久・山田明男：日本水産株式会社研究所報告，No. 7，31 (1956)

水産缶詰の Struvite に関する研究 (第5報)

——原料蟹の種類と状態の Struvite 生成に対する影響——

山　田　明　男

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (V)

——On the influence of species and condition of raw material for the struvite formation of canned crabs——

Haruo Yamada

It is interesting to note on the influence of species and condition of crabs for the formation of struvite. However, no datum concerning on these question was found.

Various sample cans were produced from the following raw materials for canned crabs aboard the floating cannery "Tokei Maru" operating in the offshore of Bristol Bay and "Hakuyo Maru" operating in the offshore of the western Kamchatka Peninsula in 1955.

1) Normal crab. 2) Moulted crab. 3) Decrepit crab.
1) – 3) ··· (*Paralithodes camtschatica*)
4) Normal crab. ··· (*P. platypus*)

The following results were obtained.

1) The incidence of crystal formation was not so clearly seen between the canned crabs from normal crab and those from moulted crab in the both fishery station, but in Bristol Bay the former seemed slightly numerous than the latter.
The crystal form of struvite in the canned crabs from moulted crab was long-single form, but those from normal crab was divergent form.
(Cf. Table 2, 4. Plate 22-26, 29, 30)
2) The incidence of crystal formation was greater in the canned crabs from large crab than from small crab in the both normal crabs and moulted crabs. (Cf. Table 2, Plate 22-26)
3) The difference between the canned crabs from decrepit crab and those from normal crab was not seen clearly. (Cf. Table 2, 4. Plate 21, 22, 27, 29)
4) The difference between the canned crabs from *Paralithodes camtschatica* and those from *P. platypus* was not seen clearly. (Cf. Table 4. Plate 28, 29)

緒　　言

原料蟹の個体差即ち、タラバガニ (*Paralithodes camtschatica*) の老衰蟹、堅蟹、脱皮蟹及びアブラガニ (*Paralithodes platypus*) との差異又其等の大小が製品の Struvite 生成に関係あるやと考えるが、此等に関しての報告がみあたらない。今回此等の点に関して、1955年度北洋漁場出漁の東慶丸及び白洋丸で試料を製造した。此等の試料を用いて Struvite の定量比較をした結果につき報告する。

実験及び考察

第1表の蟹を原料として、ブリストル湾出漁の東慶丸で、又第3表の蟹を原料として西カムチヤツカ出漁の白洋丸で一般製品 (一等品) に準じて各1尾より採り得るだけ製造した。常温に171—275日放置して Struvite の生成量を定量比較した。

Struvite の定量方法及び pH の測定は第3報) と同一方法によつて行つた。又結晶の形は肉及び液汁中の形も硫酸紙上の形も同一であるので、製品に生成する結晶の形を記録するため硫酸紙の結晶を X Ray で撮影した。此方法も第3報に述べた方法と同一である。

以上比較した結果は第2表、第4表の如くである。結晶の形は写真の如くである。

比較表からみれば、ブリストル湾では堅蟹の方が脱皮蟹より僅か多く、西カムチヤツカでは脱皮蟹の方が堅蟹より結晶が多くなつている (脱皮蟹の方が少いと推測していた)。同一個体から製造した缶で測定値が著しく異つているものがあるが、これは肉詰配合が異つていた為と考えられる。(肉詰配合即ち部位による差異については実

験中）結晶の形をみれば、脱皮蟹の結晶は写真の如く細長い単形であるのに反して、堅蟹は所謂分岐している。内地製品に単形の結晶形が多いのはこの脱皮蟹が原料となつている場合が多い為ではなかろうか。又西カムチャツカの或時期の製品に多くこの形の見られるのも同様であろう。ブリストル湾の製品に此の形の結晶少く、分岐する形の多いのは、同漁場に脱皮蟹の少ないことに一致するようである。脱皮蟹について其の形の大小から比較してみると、オ2表のⅤ, Ⅵ, Ⅶ, の如く大形の原料蟹程 Struvite の生成量が多い傾向がある。又堅蟹にもオ2表Ⅱ, Ⅲの如く、同様の傾向がある。タラバガニとアブラガニ及び堅蟹と老衰蟹の間では、生成量の差異は明らかでない。

Table 1. Crabs for samples used in the experiment (offshore of Bristol Bay)

No. of crab	Condition of crab	No. of can	Date of catch	Fishing station	Width of carapace (mm)	Body weight (kg)
Ⅰ	Decrepit (large)	1	May 20	N 56° 14′ W 161° 27′	240	4.3
Ⅱ	Normal (large)	2 2′	〃	〃	225	4.2
Ⅲ	Normal (middle)	3 3′	〃	〃	185	3.2
Ⅳ	Moulted (large)	4 4′	May 22	〃	205	3.2
Ⅴ	Moulted (middle)	5	May 21	N 56° 11′ W 161° 37′	181	2.5
Ⅵ	Moulted (middle)	6	〃	〃	180	2.0
Ⅶ	Moulted (small)	7	〃	〃	145	1.3

Table 2. Comparison of the formation of struvite in canned crabs from crabs of different condition, in the offshore of Bristol Bay.

No. of crab	Condition of crab	No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)			Size* of struvite	
					Parchment paper	Meat and liquid	Total	Parchment paper	Meat and liquid
Ⅰ	Decrepit (large)	1	270	7.15	68	259	327	Very large	Very large
Ⅱ	Normal (large)	2	271	7.10	143	314	457	Large	〃
		2′	275	7.12	157	232	389	Very large	Large
Ⅲ	Normal (middle)	3	270	7.16	129	170	299	Large	Very large
		3′	275	7.23	160	154	314	Very large	Large
Ⅳ	Moulted (large)	4	269	7.49	17	277	294	Large	Very large
		4′	273	7.32	76	229	305	〃	〃
Ⅴ	Moulted (middle)	5	269	7.42	15	226	241	〃	〃
Ⅵ	Moulted (middle)	6	274	7.61	73	181	254	Very large	〃
Ⅶ	Moulted (small)	7	270	7.35	23	155	178	Large	〃

* Visual observation : Very large···>5 mm, Large···3~5 mm, Middle···2~3 mm, Small···1~2mm

Table 3. Crabs for samples used in the experiment (offshore of the western Kamchatka Peninsula)

No. of crab	Species and condition of crab	No. of can	Date of catch	Fishing station	Width of carapace (mm)	Body weight (kg)
Ⅷ	Moulted (large)	8 8′	June 29	N 55° 52′ E 154° 56′	204	2.7
Ⅸ	Normal (middle) (Aburagani)*	9 9′	July 20	N 57° 0′ E 135° 26′	165	2.4
Ⅹ	Decrepit (large)	10 10′	July 28	N 56° 53′ E 155° 29′	200	3.5
Ⅺ	Normal (large)	11 11′	August 28	N 55° 31′ E 154° 53′	191	3.6

P. platypus

Table 4. Comparison of the formation of struvite in canned crabs from crabs of different species and condition, in the offshore of the western Kamchatka Peninsula

No. of crab	Species and condition of crab	No. of can	Days elapsed since production	pH (liquid)	Weight of struvite (mg)			size* of struvite	
					Parchment paper	Meat and liquid	Total	Parchment paper	Meat and liquid
Ⅷ	Moulted (large)	8	171	7.58	31	330	361	Very large	Very large
		8′	172	7.40	21	301	322	Middle	Middle
Ⅸ	Normal (Aburagani) (middle) **	9	180	7.38	117	137	254	Large	Large
		9′	181	7.20	128	114	242	Middle	Middle
Ⅹ	Decrepit (large)	10	172	7.40	117	127	244	Large	Large
		10′	173	7.18	30	125	155	Middle	Middle
Ⅺ	Normal (large)	11	173	7.20	58	75	133	〃	〃
		11′	174	7.01	27	31	58	Small	Small

* Cf. Table 2

** *P. platypus*

総　　括

1) 脱皮蟹と堅蟹とを原料として製造した缶詰の Struvite の生成量には、其の差異が明らかでない。しかし結晶形が前者は細長い単形であるが、後者は分岐形であつた。

2) 脱皮蟹も堅蟹も形の大きい程 Struvite の量は多いようである。

3) 老衰蟹と堅蟹との比較した結果は明らかな差がない。

4) アブラガニとタラバガニとの比較した結果も明らかでない。

本研究は、大洋、日魯、日水の共同の基に行なわれたものである。試料製作に御協力下さつた東鵬丸及び白洋丸の方々に深謝する。

文　　献

1) 藤井　久・山田明男：日本水産株式会社研究所報告，No. 8, 1. (1957)

水産缶詰の Struvite に関する研究（才6報）

——Struvite 防止劑を鮭缶詰に使用した効果について——

山　田　明　男

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (VI)

——On effectiveness of sequestering agents for preventing the formation of struvite in canned salmons——

Haruo Yamada

The author previously reported) on the effectiveness of sequestering agents for preventing the formation of struvite in canned crabs. It was pointed out that the formation of struvite is prevented by sodium hexametaphosphate (0.22%). This report presents evidences on the effectiveness of the following sequestering agents for preventing the formation of struvite in canned salmons.

1) Sodium hexametaphosphate.
2) Disodium ethylendiaminetetraacetate.
3) Mascolin-M. (Sodium hexametaphosphate + stabilizer)
4) Antistruvite salt tablet. (Sodium hexametaphosphate + salt)

Various sample cans were produced from *Oncorhynchus keta* aboard the floating canneries "Itukusima Maru" (Experiment 1.) and "Miyajima Maru" (Experiment 2) operating in the North Pacific Ocean in 1955.

The experimental results were as follows.

1) The incidence of formation of struvite was markedly prevented by the addition of 0.22% (ratio to content) of sodium hexametaphosphate, disodium ethylendiaminetetraacetate. (Cf. Table 1, 2)
2) The addition of 0.22% (ratio to content) of mascolin-M prevented the formation of struvite. (Cf. Table 1, 2)
3) The addition of 1.15% (ratio to content) of antistruvite salt tablet prevented the formatiom of struvite. (Cf. Table 1, 2)

緒　　言

才4報）で Struvite 防止剤をたらばがに缶詰に使用した時の効果について報告した、防止剤を鮭缶詰に使用した効果を検討するため、1955年北洋漁場に出漁の厳島丸及び宮島丸で此等防止剤を添加した製品を製造した。其の結果を報告する。

実験及び考察

供試防止剤

1. Disodium ethylendiaminetetraacetate（才一化学薬品株式会社試薬）
2. Sodium hexametaphosphate（純正化学株式会社試薬）
3. Mascolin-M (Sodium hexametaphosphate+stabilizer)（大洋化学工業株式会社製品）
4. Antistruvite salt tablet (Sodium hexametaphosphate+salt) (Scientific Salting Co., U.S.A.)

試料の製造

（其の一）北洋漁場(N 53°～54°, E168°～169°)で漁獲した、推定漁獲経過時間10時間の白鮭 *Oncorhynchus keta* を原料として厳島丸で製造した、平均目廻り 1.9kg, 平均体長 58.1cm, 平均体高 13.6cm, 雌雄の混入率は♂40%, ♀60%であつた。½封度缶製品を 288 缶製造し、巻締前に分割し、上記防止剤を 0.5g（但しNo. 4は 3.3g）を各48缶に添加した。対照として防止剤の無添加物と添加塩 2.6g を局法食塩（富田製薬株式会社）と取

替えたものとを採つた。巻締後、常法通り殺菌10封度で70分間、冷却も常法に従つた。

（其の二）宮島丸で製造した。原料は其の一同様白鮭を使用した。製造缶数は60缶、6分割して上記防止剤を1.0g添加（但しNo.3は2.6g）した。対照として防止剤無添加物及び添加塩2.3gを上記局法食塩で取替えたものとした。巻締、殺菌、冷却は常法通り。

STRUVITE の定量方法

第1報[2]に詳述した、たらばがに缶詰の Struvite 定量方法を応用し、その一部を変法した。内容物を蒸溜水150cc中に入れ、50°Cに加温し、Bioprase（蛋白分解酵素）0.2gを加え、攪拌しながら約60分間保つ。30分間放置して後傾瀉して上部を捨て約200cc位にする。遠心分離機にかけ（3000 r/min, 5mins）固型物を残し、四塩化炭素を添加して、遠心分離機にかけると（6000 r/min, 15mins）、四塩化炭素の層に Struvite の結晶と骨の一部分が沈殿する。上層部の固形物を除き、飽和沃化ソーダ液を加えて、更に遠心分離（6000 r/min, 15mins）を行うと Struvite の結晶は四塩化炭素の層に溜り、骨は沃化ソーダの層に沈む。Struvite を取り出して蒸溜水で洗い、再び四塩化炭素層に移して結晶を取り出す。稀塩酸で溶解して Mg を定量して計算値より Struvite の重量を算出した。此の方法によると、結晶の長さ1mm位の大きさまで分離出来た。商品的定量としては此位が適当と考え、此の定量方法を採つた。更に微細な結晶の分離を必要とする時は、蛋白分解酵素で分解したものを傾瀉して上部を捨てることなく全量を使用して、四塩化炭素を添加して上記の如く Struvite と骨の一部分を分離した後、固形物から更に沃化ソーダ液（室温比重約1.58）で分離した（四塩化炭素で分離できる量と区別する必要のない時は、分解物から直ちに沃化ソーダ液で分離すればよい）Struvite の結晶と骨の一部をそのまゝに、沃化ソーダを加えて、飽和溶液になるまで増加し、6000 r/min で15分間遠心分離すると、Struvite は沃化ソーダ液の上部に、骨は沈殿する。

Table 1. Effect of treatment by sequstering agents for preventing the formation of struvite in the canned salmons (Experiment 1)

Agent name	Weight added	No. of can	Days elapsed since production	pH liquid	Weight (mg)* of struvite	Size** of struvite
Disodium ethylen-diamine-tetra-acetate	0.5g (0.22%)	1	207	6.87	+	None
		2	208	6.80	+	〃
		3	209	6.70	+	〃
		4	211	6.93	+	〃
		5	215	—	+	〃
Sodium hexameta-phosphate	0.5g (0.22%)	6	207	6.80	+	〃
		7	208	6.87	+	〃
		8	209	6.82	+	〃
		9	211	6.87	+	〃
		10	215	—	+	〃
Mascolin-M	0.5g (0.22%)	11	207	6.78	+	〃
		12	208	6.95	+	〃
		13	209	6.72	+	〃
		14	211	6.72	+	〃
		15	215	—	+	〃
Anti struvite salt tablet	3.3g (1.45%)	16	207	6.70	+	〃
		17	208	6.78	+	〃
		18	209	6.62	+	〃
		19	211	6.63	+	〃
		20	215	—	+	〃
Control (1) ***	—	21	207	6.85	106	Large
		22	208	6.81	18	〃
		23	209	6.79	115	〃
		24	211	6.76	10	〃
		25	215	—	144	〃
Control (2)	—	26	207	6.90	22	Large
		27	208	6.89	+	None
		28	209	6.79	35	Large
		29	211	6.93	92	〃
		30	215	—	+	None

*+…<1 mg, ** Visual observation, Large…3~4 mm.

***Excepting control (1), common salt (2.6g) was added in all samples.
In control(1), salt of pharmacopoeia was used instead of common salt.

Table 2. Effect of treatment by sequstering agents for preventing the formatin of struvite in the canned salmons (Experiment 2)

Agent name	Weight added	No. of can	Days elapsed since production	pH liquid	Weight (mg)* of struvite	Size** of struvite
Disodium ethylen-diamine-tetra-acetate	1.0g (0.44%)	1	149	5.92	+	None
		2	235	—	+	〃
		3	236	—	+	〃
		4	239	—	+	〃
		5	240	—	+	〃
Sodium hexameta-phosphate	1.0g (0.44%)	6	149	6.92	+	None
		7	235	—	+	〃
		8	236	—	+	〃
		9	239	—	+	〃
		10	240	—	+	〃
Mascolin-M	1.0g (0.44%)	11	149	6.45	+	None
		12	235	—	+	〃
		13	236	—	+	〃
		14	239	—	+	〃
		15	240	—	+	〃
Anti-struvite salt tablet	2.6g (1.15%)	16	149	6.55	+	None
		17	235	—	+	〃
		18	236	—	+	〃
		19	239	—	+	〃
		20	240	—	+	〃
Control (1) ***	—	21	149	6.62	+	None
		22	235	—	+	〃
		23	236	—	6	Largs
		24	239	—	44	〃
		25	240	—	2	〃
Control (2)	—	26	149	6.58	+	None
		27	235	—	2	Larga
		28	236	—	+	None
		29	239	—	+	〃
		30	240	—	9	Larga

*+…<1 mg, **Visual observation, Large…3～4 mm.

***Excepting control (1), common salt (2.3g) was added in all samples.
In control (1), salt of pharmacopoeia was used instead of common salt.

前記の製品は常温に149—240日間放置して、開缶 Struvite を定量した。其の結果は、才1表及び才2表の如くである。各防止剤を添加したものには Struvite の生成がなかつた。其の二に於てもAntistruvite salt tabletは1.15%であるが、主成分の Sodiumhexametaphosphate は大体 0.2%位であるから Sodium hexametaphosphate 及びMascolin-Mも又Disodium ethylendiaminetetraacetate も 0.22% 添加すれば Struvite の生成を防止出来たであろう。

本研究に際し、試料製作に御協力下さつた厳島丸及び宮島丸の方々に深謝する。

總　　括

1) Sodium hexametaphosphate 及び Disodium ethylendiaminetetraacetate 及び Mascolin-Mを 0.5g (0.22%) 添加すれば、白鮭缶詰の Struvite の生成を防止することが出来た。

2) Antistruvite salt tablet も 2.6g (1.15%) 添加すれば、同様の効果があつた。

文　　献

1) 山田明男：日本水産株式会社研究所報告, No. 8, 8 (1957)

2) 藤井 久・山田明男： 同 上 , No. 7, 31 (1956)

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

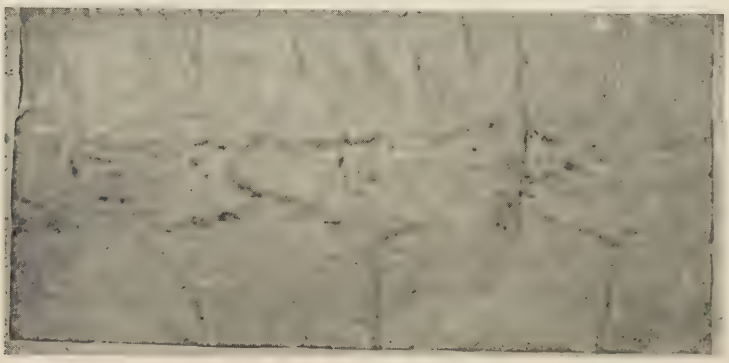


Plate 1. The crab was boiled at 100°C. (Cf. P. 2, Table 2, Can No. 2).

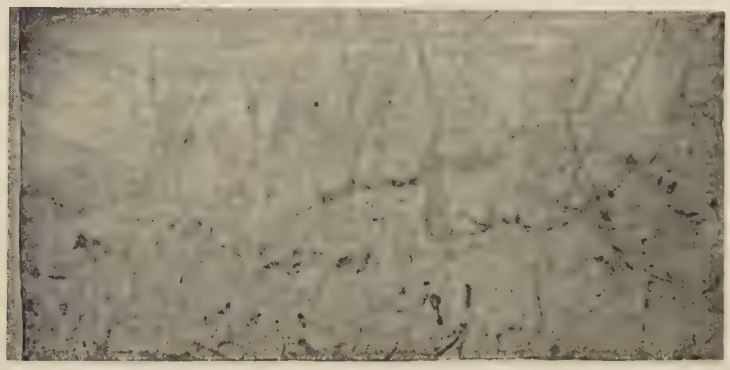


Plate 2. The crab was boiled at 80°C. (Cf. P. 2, Table 2, Can No. 2').

Plate 3. The crab was boiled for 15 minutes. (Cf. P. 3, Table 4, Can No. 5).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

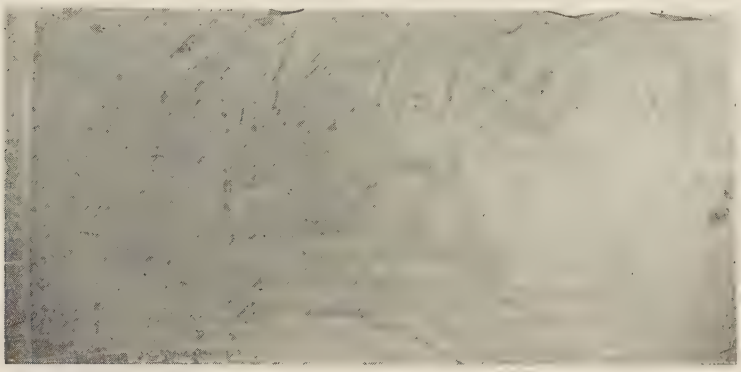


Plate 4. The crab was boiled for 5 minutes. (Cf. P. 3, Table 4, Can No. 5′).

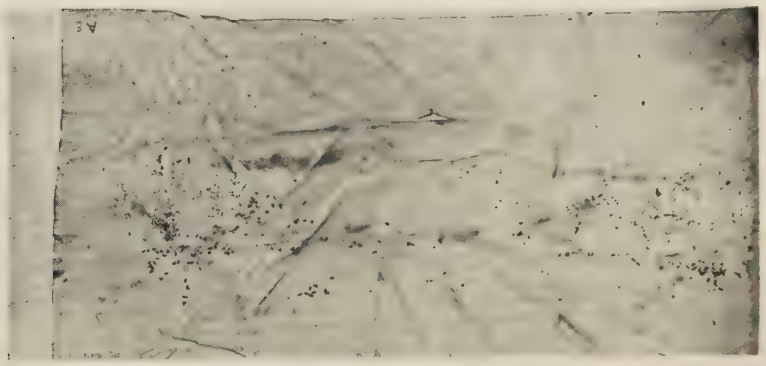


Plate 5. The crab was left for 1 hour after boiling. (Cf. P. 4, Table 6, Can No. 8).

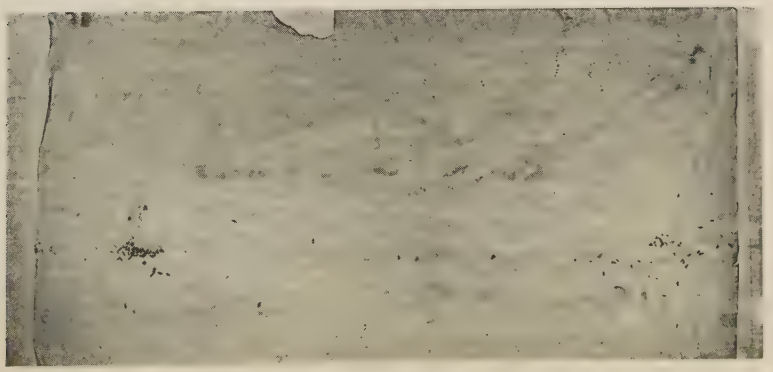


Plate 6. The crab was left for 17 hours after boiling. (Cf. P. 4, Table 6, Can No. 8′).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

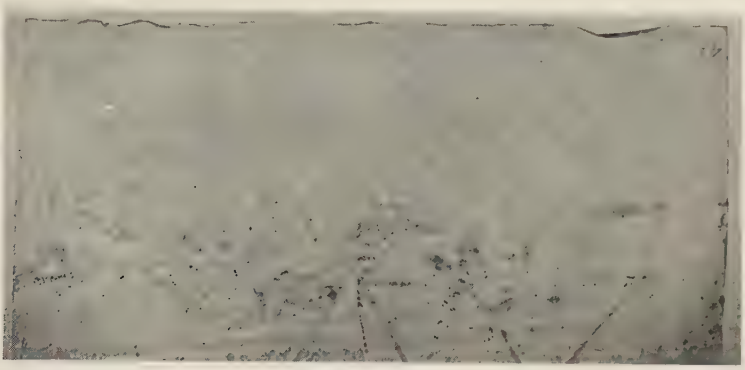


Plate 7. The canned crab was sterilized at 7 lb/in². (Cf. P. 4, Table 8, Can No. 11).

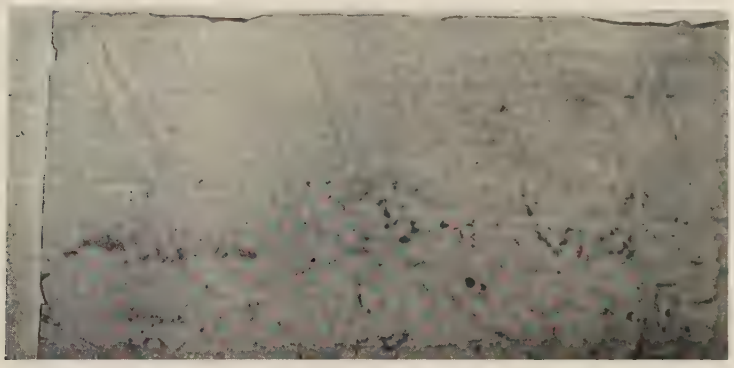


Plate 8. The canned crab was sterilized at 5 lb/in². (Cf. P. 4, Table 8, Can No. 11′).

Plate 9. The canned crab was sterilized for 80 minutes. (Cf. P. 5, Table 10, Can No. 14).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

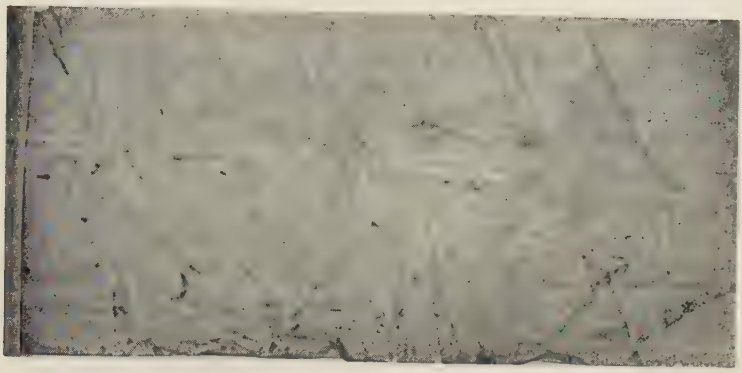


Plate 10. The canned crab was sterilized for 120 minutes. (Cf. P. 5, Table 10, Can No. 14').

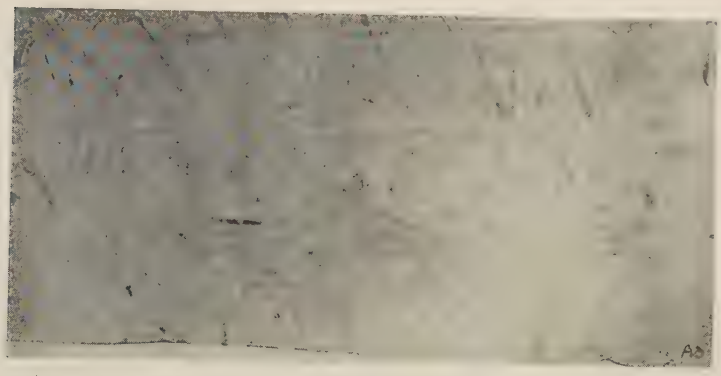


Plate 11. The canned crab was exhausted by vacuum seamer. (Cf. P. 6, Table 12, Can No. 17).

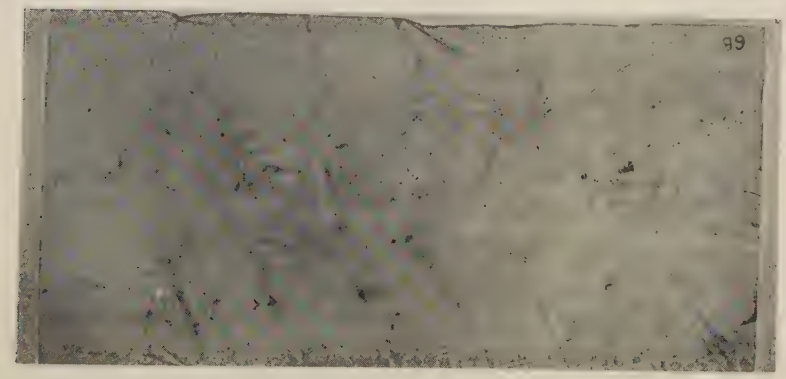


Plate 12. The canned crab was heated at 100°C. for 5 minutes and for which the vacuum seamer was used at atmospheric pressure. (Cf. P. 6, Table 12, Can No. 17').

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

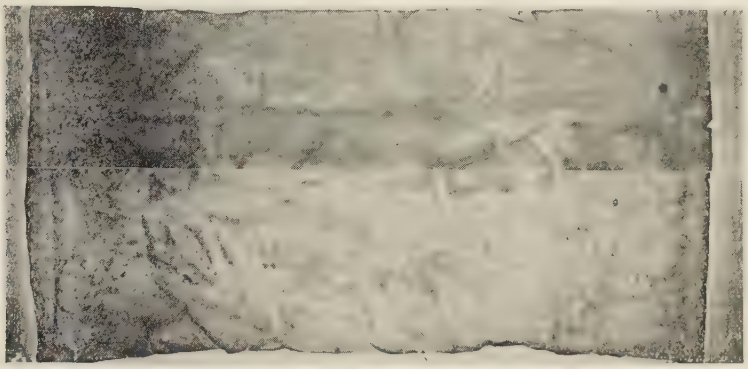


Plate 13. The canned crab contained sodium hexametaphosphate in an amount of 0.44%, in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 11, Table 5, Can No. 1).

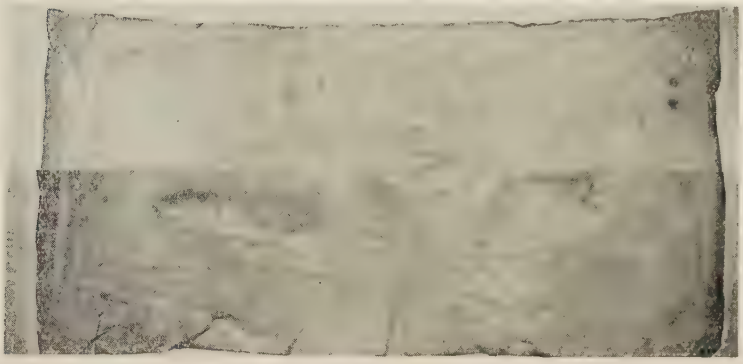


Plate 14. The canned crab contained sodium hexametaphosphate in an amount of 0.22%, in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 11, Table 5, Can No. 7).

Plate 15. The canned crab contained disodium ethylendiaminetetraacetate in an amount of 0.22%, in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 11, Table 5, Can No. 13).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

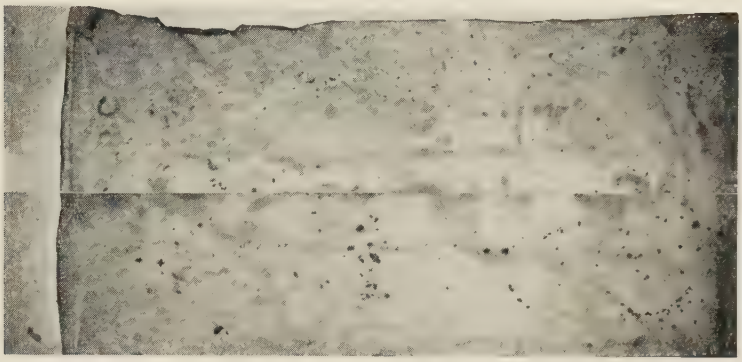


Plate 16. The canned crab was used as a control, in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 11, Table 5, Can No. 19).

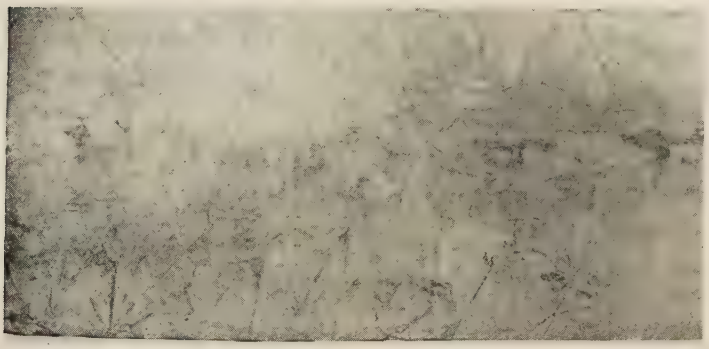


Plate 17. The canned crab contained sodium hexametaphosphate in an amount of 0.44%, in the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 11, Table 6, Can No. 25).

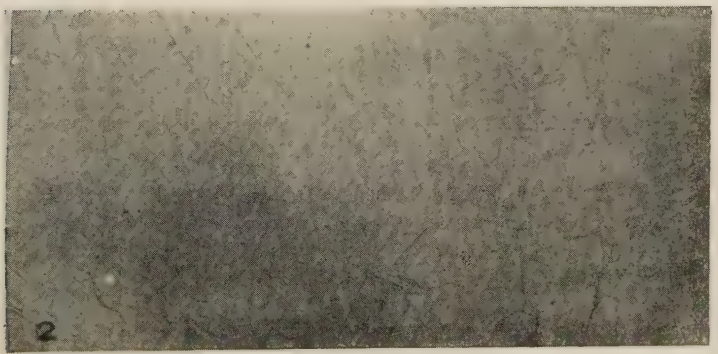


Plate 18. The canned crab contained sodium hexametaphosphate in an amount of 0.22%, in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 11, Table 6, Can No. 32).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

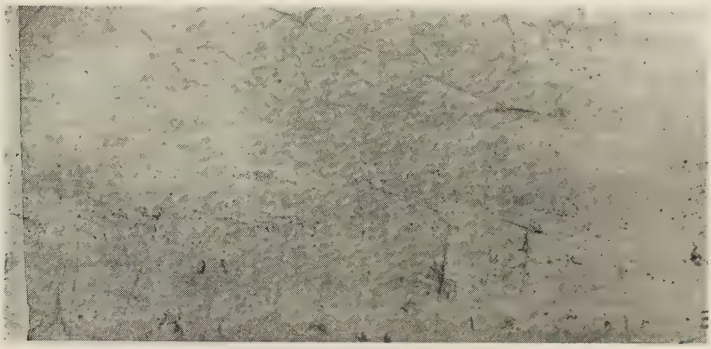


Plate 19. The canned crab contained disodium ethylendiaminetetraacetate in an amount of 0.22%, in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 11, Table 6, Can No. 39).

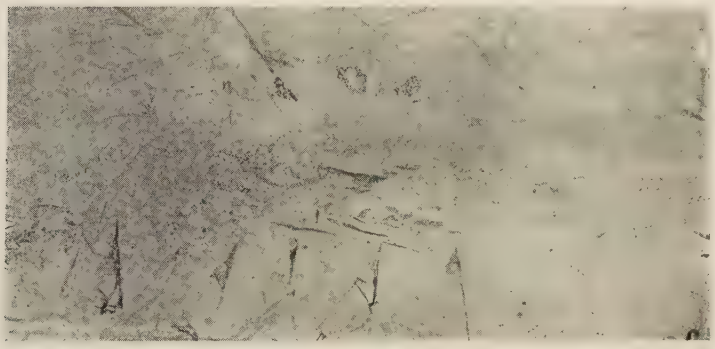


Plate 20. The canned crab was used as a control, in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 11, Table 6, Can No. 46).

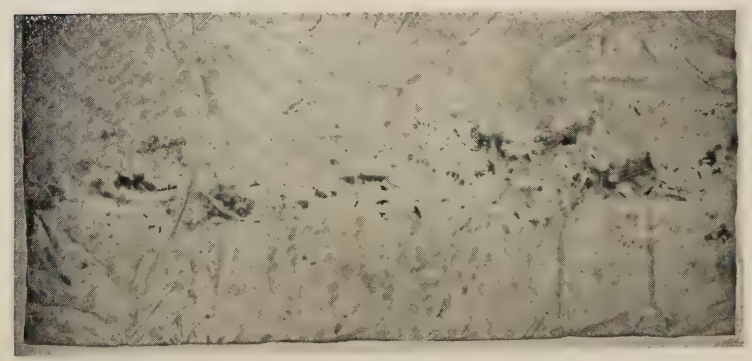


Plate 21. The canned crab made from decrepit crab (large), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2, Can No. 1).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

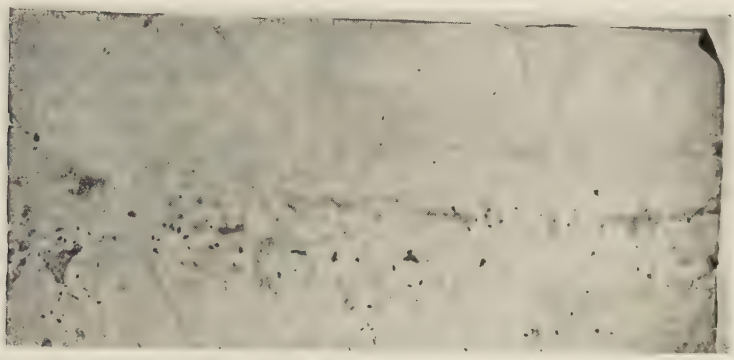


Plate 22. The canned crab made from normal crab (large), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2, Can No. 2).

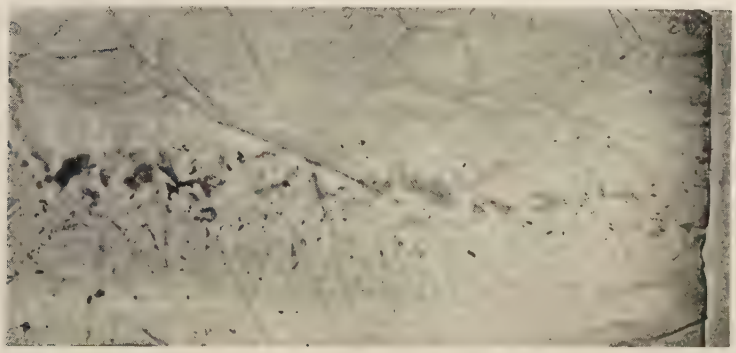


Plate 23. The canned crab made from normal crab (middle), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2, Can No. 3).

Plate 24. The canned crab made from moulted crab (large), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2, Can No. 4).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

Plate 25. The canned crab made from moulted crab (middle), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2, Can No. 5).

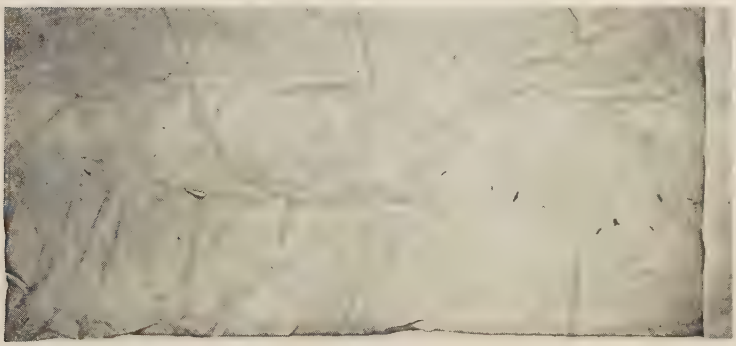


Plate 26. The canned crab made from moulted crab (small), in the offshore of Bristol Bay. (Cf. P. 14, Table 2 Can No. 7).

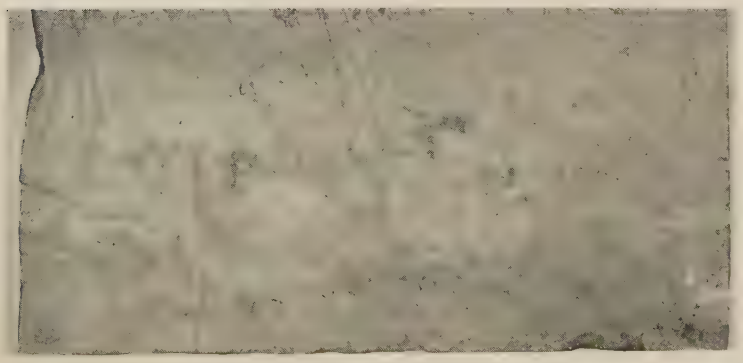


Plate 27. The canned crab made from decrepit crab (large), in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 15, Table 4, Can No. 10).

Struvite on the parchment paper in the canned crabs (Reduced to 1/3)

Plate 28. The canned crab made from "abura" crab (*P. platypus*) (middle), in the offshore of western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 15, Table 4, Can No. 9).

Plate 29. The canned crab made from normal crab (large), in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 15, Table 4, Can No. 11).

Plate 30. The canned crab made from moulted crab (large), in the offshore of the western Kamchatka Peninsula. (Cf. P. 15, Table 4, Can No. 8).

抹香鯨油の研究（才4報）

—— リパーゼに依る Wax の精製 ——

藤井　久・松本博吉

STUDIES ON THE SPERM WHALE OIL (IV)

——Purification of wax by lipase——

Hisashi Fujii and Hirokichi Matsumoto

Authors have previously reported that sperm whale oil was separated into wax and glyceride fractions by molecular distillation, but this is not exactly perfect. To obtain sperm wax which contains glyceride as little as possible, the decompositon of merely a small quantity of glyceride in the molecular distillated wax by the action of lipase was experimented.

As the result we found that the castor seed lipase, which was washed by water 4 times or more, did not act on wax, but decomposed only the glyceride at about pH 4.4.

緒　　言

才1報の如く抹香鯨油を分子蒸溜に依つて Wax と Glyceride に分離したが、これが完全に分離されたものでなく Wax 部には小量の Glyceride を、Glyceride 部には小量の Wax を混入している。別述する如く之等の Wax と Glyceride の栄養価を夫々見たのであるが、抹香鯨油は Seborrhea を発生することが一般に知られており、特に Wax がその原因とされている。染川[1]は合成 Wax に依つてもこれを明らかにしているが、筆者は合成でなく天然のまゝの、而も出来るだけ純粋の Wax に依つて試験しようとした。そこで Wax は殆ど分解せず Glyceride のみを分解するリパーゼを求めて斯くの如き Wax を得んとした。

A. K. Balls 等[2]は豚のすい臓リパーゼを各種の Ester に作用せしめて分解度を見ており、F. E. Kebsey[3]は Cholesterol-stearate 或は Palmitate を分離するためには蓖麻子リパーゼが選択性の上で適当であることを見ている。ここでは豚のすい臓及びひま子よりリパーゼを調製しWax と Glyceride に対する分解力の選択性等を検した上、ひま子リパーゼに依つて Wax を精製することとした。

実験及び考察

リパーゼの分解の選択性を見る場合、分子蒸溜に依つて得られた Wax を被分解物とすると Wax 中に小量混入されている Glyceride が分解されたか、Wax が分解されたかを判定しなければならない不便があるので、Wax を合成して作用せしめた。

WAX の合成

Wax の合成に用いた脂肪酸は市販品、高級アルコールは抹香鯨油より分解し精溜に依つて製したものである。

Oleyl-oleate を一例にとり合成法[1),4)]を記せば、精製オレイン酸 70gr に PCl_3 12gr を滴下し、攪拌しながら 50～60°C に 5 時間温め均一な混液が二層に分離した時傾斜してオレイン酸クロライドを分別し 70gr を得る。次に 50gr のオレイルアルコールを無水ベンゾール 100cc と無水ピリジン 60cc の混液に溶かし置き、さきに得たオレイン酸のクロライド 60gr をベンゾール 100cc に溶かした液を之に加え、室温で一夜放置して後水浴上で 4 時間加熱し続いてベンゾールを溜去し反応生成物は石油エーテル 400cc に溶解してこれを稀硫酸で洗滌し、水洗後無水芒硝で脱水して炭酸ガス中でエーテルを溜去して Oleyl-oleate を得た。これを更に純アルコールで数回洗滌して遊離のオレイルアルコールを除いた。

斯くして得られた Wax は才1表の如きものである。表中合成 Sp. wax とあるのは分子蒸溜にて得られた Wax 部を鹸化して脂肪酸とアルコールに分け、これを原料として更に合成した Wax である。

Table 1. Properties of synthetic waxes

Waxes	Saponification value		Acid value	Iodine value	
	Found	Calculated		Found	Calculated
Cetyl-stearate	108.4	110.3	0.15		
〃 -palmitate	103.1	116.7	1.19		
〃 -myristate	120.0	123.9	0.16		
〃 -laurate	129.8	132.1	0.21		
Oleyl-stearate	93.3	104.9	0.41	45.9	47.5
〃 -palmitate	99.7	110.7	0.88	49.3	50.1
〃 -myristate	114.2	117.2	0.38	53.6	53.0
〃 -laurate	115.2	124.5	0.28	53.9	56.3
〃 -oleate	113.6	105.3	0.66	85.3	95.3
Sp. wax	124.8	—	0.43	53.0	—

リパーゼの調製

リパーゼは豚のすい臓及びひま子より調製した。

すい臓リパーゼ

すい臓リパーゼは R. Willstätter[5] 或は小野[6] の方法に依り新鮮な豚のすい臓5頭分 800gr より脂肪組織その他の結締組織等を除去した 400gr を充分摩砕し、アセトンで2回、次にエーテル、アセトンの混液で1回洗滌し更にエーテルで2回洗滌して水分と脂肪を除去し乳鉢で細かくし 20mesh の篩で分け粉末を得た。この粉末に84%グリセリン液を16倍量加え、良く攪拌して 30°Cの恒温槽に12時間放置抽出後遠心分離し乳濁液を得た。この液に2倍量の水を加え、再び遠心分離して透明なる酵素の浸出液を得た。これをすい臓リパーゼ原液とした。

ひま子リパーゼ

ひま子リパーゼは小野[6] の方法に依り、市販のひま子の脱皮せるもの 50gr をよく摺潰し、之に水 250cc を加えて乳濁化して後絹布の篩にて夾雑物を除き、40分間遠心分離を行い、浮上するクリームを集める。このものを更に再三水洗して得た浮上クリームを8倍量の水にて稀めこれをひま子リパーゼ原液とした。この原液は貯蔵すると分解力が非常に減退するのでその都度調製した。

分解度の測定法

常法の如く酸価の増加に依つて見た。試料油 0.2～0.5gr を 20cc 容の共栓試験管にとり、すい臓リパーゼの場合は乳化剤として3%アルブミン液 0.5cc を、Activator として塩化カルシユムの3%液 1cc を添加して乳化せしめた後（融点高き場合は予め温め乳化させる）1M Phosphate buffer (pH8.0) 2cc をリパーゼ液一定量と共に加える。ひま子リパーゼの場合はリパーゼ液一定量に 1M Acetate buffer (pH4.4) を 2cc 添加した。これ等は充分乳化して後 30°Cの恒温槽に入れ6時間毎に2分間振盪（200回/分）し一定時間後フラスコにアルコールで洗い込み N/10 苛性カリで酸量を定量した。分解率は次の式に依つた。

$$\text{分解率（\%）} = \frac{\text{分解後のA.V.} - \text{原試料油のA.V.}}{\text{原試料油のS.V.} - \text{原試料油のA.V.}} \times 100$$

すい臓リパーゼに依る分解

合成された各種の Wax 及び Glyceride として椿油及び本研究才1報に述べた如く、分子蒸溜に依つて得た Glyceride 部（G_3 とす）を 0.5～0.8gr の範囲にとりリパーゼ液 2cc に依つて分解率を見て才8表の結果を得た。

尚 G_3 の性状は次の如くである。

A.V. 0.3, S.V. 188.3, I.V. 106.2 U.S.M. 2.4%

Table 2. Rate of decomposition

Time of reaction	2 hrs	4 hrs
Cetyl-stearate	0.9 %	0.8 %
〃 -palmitate	0	2.7
〃 -myristate	2.6	4.0
〃 -laurate	1.6	5.4
Oleyl-stearate	4.7	7.3
〃 palmitate	7.2	6.2
〃 -myristate	2.3	2.5
〃 -laurate	3.6	4.8
〃 -oleate	3.2	3.2
Sp. wax	2.2	2.7
G_3	57.0	61.9
Camellia seed oil	52.0	63.5

すい臓リパーゼは Glyceride と Wax に対する分解の選択性をかなり有していると云えるが Wax に対しても分解作用があり、特に不飽和のものに対して稍々大きい様である。

ひま子リパーゼに依る分解の影響

PH の影響

ひま子リパーゼの最適pHはpH5～4にあるとされているが[6), 7), 2)] 緩衝液でpHを変え、Glyceride と Wax に対する分解の選択性に変化があるかどうかを見た。Glyceride としては椿油を Wax には合成 Sp. wax を用いた。結果を次3表に示す。

Table 3. Influence of pH on castor seed lipase

pH	3.60		4.00		4.41		5.19	
Sample / Time	Synthetic sperm wax	Camellia seed oil	Synthetic sperm wax	Camellia seed oil	Synthetic sperm wax	Camellia seed oil	Synthetic sperm wax	Camellia seed oil
h m	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0	36.1	—	80.7	1.4	83.2	0	43.7
1 30	—	—	0.8	—	2.3	—	—	—
2	—	82.8	—	—	—	94.5	—	—
2 40	1.9	—	—	—	—	—	0	56.0
3	—	—	1.4	92.8	—	—	—	—
4	2.3	91.0	—	—	2.3	97.3	1.0	63.5
5	—	—	1.3	95.5	—	—	—	—
6	3.8	83.8	—	—	2.0	98.3	1.5	60.2

pH3.6の場合は稍々他より Wax が分解され、pH5.19の場合が最も分解されない様であるが大きな差はない。それ故 Glyceride に対する最も分解率の良いpH4.41が適当であるとした。

水洗の影響

ひま子リパーゼ原液を作る場合得られたクリームを水洗するが、この水洗の程度に依つて Wax と Glyceride に対する分解の選択性を異にすることを認めた。即ち次10表に示す如く水洗しないものと、水洗4回繰返したものとで合成 Sp. wax, G_3 及び椿油に対する分解率を比較したところ、水洗することに依つて分解率自身は低下するが Wax の分解も殆んどおこらなくなり、寧ろ次4表中に示されている如く負の数字を示す様になる。

Table 4. Inflnence of washing on thc decomposition rate

Time of reaction	2 hrs		4 hrs	
Repeat of washing	0	4	0	4
Camellia seed oil	69.7%	62.8%	76.5%	69.1%
G_3	52.5	39.3	57.2	44.8
Sp. wax	2.4	0 (-3)	3.0	0 (-1)

分　解　率

上記の結果に従い、4回水洗のひま子リパーゼを用い、さきに合成された種々の Wax 及び椿油に就き分解の選択性をしらべた。即ちリパーゼ原液 2cc を試料 0.2～0.6gr に作用せしめてその分解率を測定、才11表の結果を得た。

Table 5. Rate of decomposition

Time of reaction	2 hrs	4 hrs	6 hrs
Cetyl-stearate	(-0.7)	(-1.4)	(-1.4)
〃 -palmitate	(-1.3)	(-4.4)	(-0.2)
〃 -myristate	(-0.5)	(-4.5)	(-1.1)
〃 -laurate	(-1.2)	(-0.6)	(-4.6)
〃 -oleate	1.1	(-0.6)	(-0.5)
Oleyl-stearate	0.4	0.4	1.1
〃 -myristate	(-0.2)	(-0.2)	(-0.4)
〃 -laurate	0.7	0.4	0.7
〃 -oleate	(-0.1)	0.9	0.9
Sp. wax	(-0.1)	0.3	0.3
G_3	33.2	44.6	43.2
Camellia seed oil	62.9	69.3	73.6

( ) ; mg KOH/gr

この結果が示す様に Wax に対しては殆んど作用しないが、前表にも見られる如く寧ろ負の値となる。これは酸価測定の Blank 値 KOH 41mg（リパーゼ液 2cc を添加した試験液の反応時間 0 時間の場合の値）より少い値となることで、即ち例をとれば才5表の Cetyl-stearate の2時間の場合では KOH の量は 40.3mg を要したことになる。この現象は測定誤差に依るものであるか、小量残っているかも知れない遊離アルコールとひま子自身が持つている脂肪が分解されて出来た脂肪酸とから Ester の合成がおこる為か明確でない。試みにリパーゼクリーム液を 30°C恒温槽中に置き、一定時間毎に酸価を測定すると才12表の如くなり、大体60分位で平衡に達することを知つた。

Table 6. Autolysis of lipase solution (mg KOH required)

Lipase solution	Time of autolysis (min)									
	0	2	5	10	15	20	30	45	60	90
2 cc	2.7	5.0	9.5	11.8	—	16.5	17.3	—	18.0	18.0
1	1.3	2.9	5.3	—	8.5	—	8.8	9.2	—	9.6

この様にひま子リパーゼ原液自体にても遊離の脂肪酸を生ずるのであるから、遊離の高級アルコールがあれば微量ながら合成の恐れがあるかも知れない。

分子蒸溜 WAX のリパーゼ精製

以上の結果からひま子リパーゼがすい臓リパーゼより Wax を分解することが少いことが知られたので、以後ひま子リパーゼを用いることにした。抹香鯨皮油を分子蒸溜にて分別した Wax 部 50gr にひま子リパーゼのクリーム 12.5cc（4回水洗）を水にて8倍に稀めて混じ、pH4.41 で 30°C, 20時間時々振盪して Wax 部中に混入している Glyceride を分解せしめた後上澄液を水洗後炭酸ソーダ液で洗い、更に水洗して中性としてから脱水して精製 Wax 30gr を得た。才7表にその一例を示せば、分子蒸溜 Wax の不鹸化物が 45.1%であるのに対し、一回の処理で 49.4%に増加し、二回の処理で 49.7%となつている。

この方法に依つて抹香鯨の皮油及び脳油の分子蒸溜 Wax から精製 Wax を得て別報の如き栄養試験を行つた。

Table 7. Properties of waxes treated with castor seed lipase

Waxes	A.V.	S.V.	I.V.	U.S.M.(%)	Oh. V.
Obtained by molecular distillation	1.77	120.7	77.0	45.1	2.1
Treated with castorseed lipase (1 time)	0.35	111.3	77.0	49.4	2.4
〃 〃 〃 (2 times)	—	—	—	49.7	—

総　　括

(1) 豚すい臓リパーゼ及びひま子リパーゼの合成 Wax 或は椿油等の Glyceride に対する分解率を見た。

(2) ひま子リパーゼの4回以上水洗したものは pH 4.41 にて作用せしむるとき Glyceride は分解するが Wax には殆んど作用しない。

(3) 分子蒸溜に依つて得た抹香鯨油 Wax にひま子リパーゼを作用せしめ、同 Wax 中に残存する Glyceride を分解して精製を行つた。

文　　献

1) 染川　英一：Scientific Papers Inst. Phys. Chem. Research, 21, 149　(1933)

2) A. K. Balls and M. B. Matlach : J. Biol. Chem., 123, 679　(1938)

3) F. E. Kebsey : J. Biol. Chem., 130, 187　(1939)

4) A. W. Ralston : 〃Fatty acids and their derivatives〃 P 803　(1948)

5) R. Willstätter E. Waldschmidt, Leitz : Z. Phy. Chem., 125,147　(1923)

6) 小野　豊樹：農化, 15, 1085　(1939)

7) 高宮　悦雄：農化, 11,　68　(1935)

8) 坂口謹一郎・朝井　勇宣：〃酵素〃　P. 170　(1952)

抹香鯨油の研究（第5報）

——分子蒸溜及び減圧蒸溜の組合せに依るWaxとGlycerideの分離及びそれ等の脂肪酸組成——

藤井　久・大倉俊一・永田光男

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (V)

——Separation of wax and glyceride by the combination of molecular and high vacuum distillation, and their fatty acids composition——

Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Mitsuo Nagata

It was difficult to separate sperm whale oil exactly into glyceride and wax only by molecular distillation. So this time the separation by the combination of molecular and high vacuum distillation was performed.

The quantitative composition of fatty acids of wax fractions obtained by such process and original head and blubber oil was investigated, respectively.

The composition of glyceride was calculated from the difference of the above both.

The principal merits obtained from the results were as follows:

(1) Generally iodine value of glycerides were higher than that of waxes.

(2) Original sperm head oil contained considerable C_{16} acids and its wax fraction contained relatively lower saturated fatty acids.

(3) Sperm blubber glyceride contained extremely more diethenoid acids than wax. It was remarkable that both contained more C_{16} monoethenoid acids.

緒　　言

本研究第1報[1]に於ては、分子蒸溜に依つて抹香鯨油をWaxとGlycerideに分離したが、分子蒸溜のみにては分離が不充分であるので、これに普通のコルベンに依る減圧蒸溜を併用して出来るだけ完全に分離させることに努めた。即ち、後述の如く分子蒸溜Wax部を更に減圧蒸溜に附し、結局3区分のWax部と1区分のGlyceride部とに分け、それ等の脂肪酸組成を見た。Wax部を3区分して定量したのは、分子量の異るものを分けて出来るだけ脂肪酸組成を正確に知るためである。Glycerideの脂肪酸組成は第1報と同様に原油の脂肪酸との差に依つて求めた。

実験及び考察

試　　料：

捕獲場所	N 37° 39′, E 145° 05′
捕獲日時	昭和30年4月2日
体長及び性別	35尺　雌（ヤセ）
	36尺　雌（肥）

上記の如く捕獲された抹香鯨を宮城県女川町の日本水産株式会社事業場に引曳し、2頭を同時に処理して皮油脳油と別々に採油された（4月3日）。それ故この試料は2頭の抹香鯨の混合された油脂である。

WAX と GLYCERIDE の分離：

これらの油脂を白土を用いて精製して後、実験室用分子蒸溜器（第1報と同じ）にて10^{-3}mmHgの真空で蒸溜した。ステイルバスの温度を190～225°Cの範囲にして数回油脂を流下蒸溜したものをF_1としてとり、更に230～250°Cの範囲で蒸溜したものをF_2としてとり、その残油をR_1として得た。（1回処理量300～400gr）この操作を同一条件で繰返し脳油では5kgを皮油では4.8kgを処理した。繰返し処理したものを夫々合併して得た溜分の性状は第1表（脳油）及び第2表（皮油）の通りである。

Table 1. Molecular distillation of sperm head oil

	Yield (gr)	Temperature of bath (°C)	Refractive index(n_D^{40})	Acid value	Unsaponifiable matter (%)
Orig. oil	5000	—	1.4536	0.36	41.06
Fh_1	3960	190-225	1.4526	0.48	49.19
Fh_2	296	230-250	1.4569	0.30	23.64
Rh_1	750	—	1.4609	0.20	3.95
Total	4996				

Table 2. Molecular distillation of sperm blubber oil

	Yield (gr)	Temperature of bath (°C)	Refractive index(n_D^{40})	Acid value	Unsaponifiable matter (%)
Orig. oil	4800		1.4598	0.48	28.32
Fb_1	2627	190-225	1.4562	0.54	47.96
Fb_2	3660	230-250	1.4606	0.41	26.90
Rb_1	1807	—	1.4660	0.20	1.58
Total	4800				

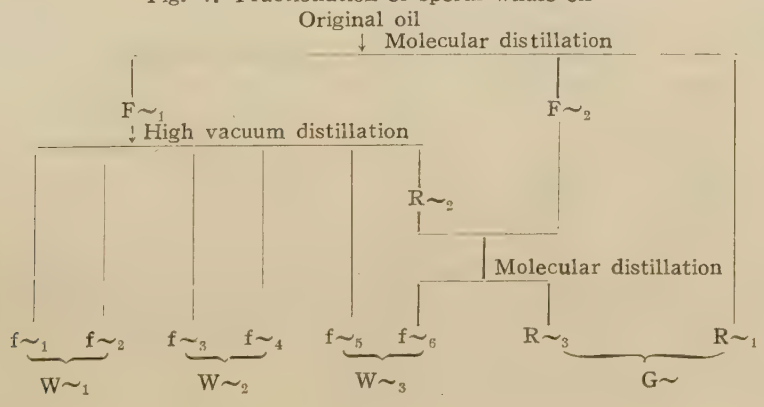
これ等の表に見られる如く F_2 は不鹸化物量が少なくかなりの Glyceride が混入されていることが分るし、又 F_1 に於ても小量の Glyceride が混入されていることが考えられるので、F_1 を更にクライゼンフラスコに依る高真空蒸溜（窒素ガス中10^{-3}mmHg）を行つた。脳油に於ける F_1 の蒸溜の一例を次3表に掲げる。

Table 3. High vacuum distillation of Fh_1

	Yield (gr)	Temperature of bath (°C)	Refractive index(n_D^{40})	Acid value
Orig. oil	300.0		1.4536	0.32
Fh_1	51.4	190-222	1.4490	2.21
Fh_2	63.9	222-234	1.4500	0.51
Fh_3	64.1	234-242	1.4522	0.23
Eh_4	66.2	242-252	1.4528	0.18
Fh_5	37.3	-252	1.4548	0.55
Rh_2	16.0	—	1.4590	0.22

この蒸溜の残油 R_2 と F_2 とを混じバス温度 250°C にて分子蒸溜を行い、蒸溜物 f_6 及び残油 R_3 を得る。この処理操作を略図で示せば次の如くなる。

Fig. 1. Fractionation of sperm whale oil



この様に減圧蒸溜と分子蒸溜を1回操作を約300grずつ位で繰返し、各溜分を夫々合併して得た試料の性状は第4表（脳油）、第5表（皮油）である。

Table 4. Fractional distillation of sperm head oil

Fractions	Yield (gr)	Refractive index (n_D^{40})	Acid value
fh_1	471.2	1.4492-4	1.2-2.2
fh_2	542.9	1.4500-4	0.4-0.5
fh_3	594.0	1.4520-3	0.2-0.3
fh_4	549.7	1.4528-30	0.2-0.3
fh_5	405.1	1.4548-50	0.6-0.7
fh_6	166.1	1.4568-93	0.4
Rh_3	155.1	1.4605	0.2
Rh_1	511.4	1.4609	0.2

Table 5. Fractional distillation of sperm blubber oil

Fractions	Yield (gr)	Refractive index (n_D^{40})	Acid value
fb_1	351.5	1.4549-50	4.49-5.38
fb_2	364.5	1.4551-3	0.67-1.40
fb_3	372.7	1.4557-60	0.51-1.64
fb_4	377.7	1.4562-5	0.44-1.17
fb_5	357.8	1.4571	0.47-1.03
fb_6	238.1	1.4569-94	0.40
Rb_3	117.5	1.4652	0.20
Rb_1	1316.0	1.4659	—

之等の各溜分を2個ずつ合併し、即ち f_1+f_2 を W_1, f_3+f_4 を W_2, f_5+f_6 を W_3, R_3+R_1 を G とした。W_1, W_2, W_3 は Wax, G は Glyceride と見做した。之等の性状に就ては第6表（脳油）、第7表（皮油）に示した。

Table 6. Properties of head oil fractions

Fractions	Yield (gr)	Refractive index (n_D^{40})	Acid value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Glycerin (%)
Wh_1	1020.1	1.4498	0.73	126.2	52.0	0.16
Wh_2	1144.0	1.4521	0.42	120.6	50.4	0.20
Wh_3	671.2	1.4568	0.42	125.7	46.5	1.01
G h	666.5	1.4608	0.20	201.4	3.3	10.62

Table 7. Properties of blubber oil fractions

Fractions	Yield (gr)	Refractive index (n_D^{40})	Acid value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Glycerin (%)
Wb_1	715.5	1.4552	3.16	114.3	48.9	0.16
Wb_2	750.4	1.4567	0.71	110.9	48.5	0.14
Wb_3	595.9	1.4586	0.63	112.5	44.3	0.83
G b	1433.5	1.4659	0.20	190.4	1.5	10.05

尚別報で（鯨油の栄養価に関する研究 第8報）記述する栄養試験に用いた Wax 試料は之等の W_1, W_2, W_3 を夫々収量の割合で混じて得た Wax である。之等の Wax 部と Glyceride 部の性状に就ては第8表に見られる如く、I.V. に就て見れば脳油の Wax 57.0, Glyceride 66.6, 皮油では Wax 79.3, Glyceride 100.5 となり、いずれも Glyceride が Wax より高い値を示している。

Table 8. Properties of oils used in the experiment

Sample oils		Refractive index (n_D^{40})	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)
Sperm blubber oil	Original	1.4595	0.48	90.4	148.9	28.3
	Wax	1.4550	1.54	79.3	111.7	47.4
	Glyceride	1.4655	0.20	100.5	190.4	1.5
Sperm head oil	Original	1.4536	0.36	59.5	137.8	41.1
	Wax	1.4509	0.54	57.0	122.3	50.2
	Glyceride	1.4589	0.20	66.6	201.4	3.3

脂肪酸組成の定量：

脂肪酸組成の定量は、原油と前述の如くして調製された Wax とを分析して Glyceride は計算に依つて求めた。

定量方法は常法に依り2Nのアルコール性加里を油脂の約2.5倍量加えて約6時間鹸化して後、アルコールを大体除き精製エーテルにて不鹸化物を完全に抽出して除去し、残つた石鹸を稀い鉱酸にて加水分解して遊離の脂肪酸を得、これを良く水にて洗滌して後乾燥した。

不鹸化物量は上記脂肪酸を製する時、精製エーテルにて抽出した際のエーテル液を集め、これを水にてフエノールフタレインの呈色反応がなくなるまで洗滌してエーテルを窒素気流中で減圧にて追出して得た。

グリセリンの定量法[2]は上記の脂肪酸を得る場合の石鹸液より鉱酸に依つて脂肪酸を取つた残りの水溶液及び脂肪酸の洗滌液を合せ、減圧濃縮し一定量として過沃素酸液を一定量を添加し静かに振盪して後沃度カリ液を加えて一分間静置し、チオ硫酸ソーダ液で滴定する。才9表より才10表までは脳油、皮油の各油分のこれ等に就ての性状である。

Table 9. Properties of original sperm head oil

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Orig. oil	550.0	100.0	59.6	140.1
Unsaponifiable matter	213.0	38.7	45.8	—
Fatty acids	319.0	58.5	63.3	196.3
Glycerin	—	2.5	—	—

Table 10. Properties of Wh_1

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wh_1	500.0	100.0	46.9	126.2
Unsaponifiable matter	254.0	50.8	38.8	—
Fatty acids	266.0	53.2	49.8	226.7
Glycerin	—	0.2	—	—

Table 11. Properties of Wh_2

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wh_2	500.0	100.0	61.3	120.6
Unsaponifiable matter	245.0	49.0	47.6	—
Fatty acids	272.0	54.4	62.6	212.3
Glycerin	—	0.2	—	—

Table 12. Properties of Wh_3

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wh_3	400.0	100.0	71.0	125.7
Unsaponifiable matter	185.0	46.3	56.5	—
Fatty acids	226.5	56.6	66.3	221.8
Glycerin	—	1.0	—	—

Table 13. Properties of original sperm blubber oil

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Orig. oil	500.0	100.0	90.4	146.3
Unsaponifiable matter	135.0	27.0	72.5	—
Fatty acids	360.0	72.8	95.2	187.7
Glycerin	—	4.3	—	—

Table 14. Properties of Wb_1

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wb_1	500.0	100.0	74.5	114.3
Unsaponifiable matter	240.0	48.0	49.1	—
Fatty acids	274.0	54.8	77.2	200.9
Glycerin	—	0.2	—	—

Table 15. Properties of Wb_2

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wb_2	500.0	100.0	79.9	110.9
Unsaponifiable matter	235.0	47.0	60.3	—
Fatty acids	276.5	55.3	81.2	191.7
Glycerin	—	0.1	—	—

Table 16. Properties of Wb_3

	Yield		Iodine value	Saponification (neutralization) value
	gr	%		
Wb_2	400.0	100.0	81.0	112.5
Unsaponifiable matter	177.0	44.3	—	—
Fatty acids	230.0	57.5	68.3	—
Glycerin	—	0.8	—	—

脳油及び皮油の W_1, W_2 の沃素価から Wax 部全体の脂肪酸の沃素価を計出すると、脳油では 59.1 皮油では 75.9 となる。いずれも原油脂肪酸の沃素価より低い値を示している。

之等の脳原油、Wh_1, Wh_2, Wh_3、皮原油 Wb_1, Wb_2, Wb_3 は総て鯨油の栄養価に関する研究（才1報）における と同様に Twitchell 法[3] に依つて固体酸と液体酸とを分離し、これを更にメチルエステルとなして各々をヘリックス精密分溜装置（蒸溜塔の高さ60cm直径2cm相当理論段数25）にて蒸溜（真空度0.2mmHg）して各溜分の沃素価及び鹸化価を測定して Hilditch[4] に従つて四成分として計算をなした。

才17表より才24表までは分離された固体酸、液体酸の性状と蒸溜資料であり、才25表（脳油）、才26表（皮油）

は計算された脂肪酸組成である。

Table 17. Fractional distillation and analysis of original sperm head oil

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	41.5%				58.5%			
N. V.	222.4				213.7			
I. V.	40.0				79.1			
	Methyl esters							
S. V.	215.7				207.9%			
I. V.	39.0				77.3			
Fr.	Dis. yield gr	Distillation temperature °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Distillation temperature °C	I. V.	S. V.
1	4.62	78～88	9.5	267.4	10.44	85～110	57.0	241.8
2	7.76	～95	16.5	242.9	12.63	～115	61.3	230.8
3	11.45	～105	23.7	233.4	17.68	～122	66.7	224.2
4	12.37	～110	29.7	225.0	14.06	～124	73.3	215.7
5	13.67	～115	33.7	219.9	14.96	～125	79.3	211.9
6	14.43	～120	39.3	211.5	16.02	～128	82.9	207.0
7	8.24	～122	44.8	203.2	16.43	～131	84.0	203.5
8	14.45	～140	64.8	191.8	17.55	～133	86.8	195.4
9	—				11.00	～136	86.9	187.1
10	—				4.33	～150	88.9	180.8
Res.	6.50	—	74.4	166.9	9.61	—	94.7	170.8
Total	93.49				144.01			

Table 18. Fractional distillation and analysis of Wh

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	47.0%				53.0%			
N. V.	249.7				204.4			
I. V.	24.0				72.9			
	Methyl esters							
S. V.	236.2				207.7			
I. V.	23.9				68.6			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	6.12	72～81	6.3	280.1	5.25	75～82	25.0	288.2
2	8.91	～86	8.4	263.9	9.27	～97	51.2	261.4
3	9.11	～92	9.7	261.0	10.31	～100	59.1	251.2
4	8.29	～94	10.5	257.6	11.05	～105	67.0	241.7
5	8.71	～97	11.9	254.0	10.88	～108	75.2	225.3
6	12.70	～111	19.7	240.5	11.48	～114	81.9	202.4
7	11.80	～113	25.4	229.9	10.58	～122	77.3	189.7
8	12.27	～118	30.1	220.7	10.39	～128	78.8	180.1
9	5.03	～120	35.4	215.2	11.99	～130	81.1	169.0
10	6.74	～135	46.4	205.4				
Res.	7.55	—	64.4	188.9	4.81	—	87.3	171.4
Total	97.28				96.01			

Table 19. Fractional distillation and analysis of Wh_2

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	53.4%				46.6%			
N. V.	229.4				196.5			
I. V.	42.2				84.6			
	Methyl esters							
S. V.	221.8				191.1			
I. V.	40.8				82.3			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	6.49	78~90	12.5	267.3	5.23	80~105	55.7	246.5
2	7.91	~100	20.9	250.3	7.70	~120	79.8	215.4
3	10.33	~105	26.2	239.2	9.99	~126	83.4	198.5
4	11.03	~107	27.4	238.0	11.07	~128	82.0	197.8
5	11.35	~109	32.1	231.3	11.51	~129	83.4	197.2
6	11.68	~113	33.0	224.2	13.77	~131	81.8	194.8
7	11.22	~121	47.5	211.9	10.49	~133	85.7	186.0
8	10.90	~125	54.7	205.7	10.07	~135	87.8	184.4
9	12.97	~128	54.7	197.2	11.27	~137	87.7	169.7
Res.	5.78	—	76.2	187.6	7.53	—	84.7	166.4
Total	99.66				98.63			

Table 20. Fractional distillation and analysis of Wh_3

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	39.1%				60.9%			
N. V.	218.7				213.4			
I. V.	56.5				78.9			
	Methyl esters							
S. V.	201.1				206.9			
I. V.	54.3				74.3			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	4.12	77~100	19.0	254.3	4.93	79~81	19.2	266.9
2	6.59	~107	18.8	234.4	6.79	~101	57.6	251.7
3	7.13	~123	36.2	219.4	7.74	~109	63.9	241.6
4	6.48	~130	38.4	208.1	8.49	~120	77.1	221.7
5	7.45	~138	51.6	201.6	8.83	~126	82.7	213.0
6	8.90	~141	61.7	196.8	9.91	~136	84.1	201.8
7	7.73	~148	68.3	189.8	9.32	~137	85.7	189.8
8	7.39	~156	75.4	180.4	9.87	~138	85.3	180.4
9	6.47	~157	75.6	173.9	10.89	~144	85.1	180.0
10					8.61	~152	84.9	174.0
Res.	8.08	—	72.7	167.2	12.01	—	80.4	168.9
Total	70.34				97.39			

Table 21. Fractional distillation and analysis of original sperm blubber oil

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	37.8%				62.2%			
N. V.	200.7				193.2			
I. V.	61.7				114.0			
	Methyl esters							
S. V.	200.2				189.7			
I. V.	57.3				102.6			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	5.21	80~102	18.5	231.9	6.00	98~105	49.6	247.8
2	3.33	~110	30.4	210.5	10.57	~115	71.0	206.8
3	9.20	~120	36.2	210.8	12.86	~126	83.2	193.4
4	8.03	~127	44.5	203.7	15.75	~131	88.9	186.9
5	9.93	~131	46.5	200.8	11.46	~138	92.3	186.2
6	10.46	~136	50.5	197.7	12.79	~144	103.2	182.4
7	10.89	~140	47.4	194.7	9.96	~150	107.0	180.6
8	11.06	~141	62.8	190.9	10.67	~160	111.9	178.3
9	5.28	~144	70.8	186.3	13.84	~165	129 2	172.0
10	12.12	~149	84.9	176.7				
Res.	15.92	—	88.5	166.3	15.82	—	106.4	168.9
Total	95.11				119.82			

Table 22. Fractional distillation and analysis of Wb_1

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	21.5%				78.5%			
N. V.	219.6				194.0			
I. V.	29.9				87.6			
	Methyl esters							
S. V.	207.2				193.0			
I. V.	28.4				85 4			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	3.87	75~ 92	6.1	237.9	5.10	75~100	48.3	263.7
2	6.26	~102	6.7	229.8	8.22	~113	71.8	223.5
3	5.38	~112	12.8	217.7	9.08	~123	81.6	206.3
4	4.94	~117	15.9	212.5	13.07	~128	85.3	197.6
5	4.54	~122	18.6	211.0	11.52	~132	86.1	194.9
6	4.56	~128	22.7	210.5	10.51	~134	88.5	193.3
7	4.31	~135	27.6	203.9	12.54	~137	88.2	192.1
8	4.62	~150	40.2	195.9	10.36	~145	89.4	185.4
9	3.76	~156	64.6	185.0	12.50	~150	93.0	179.1
Res.	4.31	—	73.5	176.1	6.51	—	93.7	174.5
Total	45.56				99.81			

Table 23. Fractional distillation and analysis of Wb_2

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	43.6%				56.3%			
N. V.	200.5				192.2			
I. V.	69.7				88.5			
	Methyl esters							
S. V.	195.2				183.3			
I. V.	66.1				84.7			
Fr.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	5.59	95~112	33.6	230.4	6.36	96~115	64.3	226.2
2	8.59	~114	39.6	218.3	7.61	~127	80.2	193.2
3	9.09	~116	48.9	211.6	9.78	~134	83.6	190.4
4	9.98	~127	55.7	205.4	9.32	~140	84.0	186.3
5	9.82	~135	58.8	204.3	10.20	~141	85.0	186.3
6	11.13	~138	74.4	196.5	9.73	~143	86.3	185.5
7	10.28	~145	77.9	191.3	8.19	~144	87.3	183.8
8	10.94	~151	79.5	184.5	8.97	~146	88.7	181.9
9	10.61	~155	80.6	178.0	6.67	~149	90.1	181.5
10					10.45	~151	90.6	179.7
Res.	13.17	—	79.6	163.7	8.58	—	89.8	165.9
Total	99.20				95.95			

Table 24. Fractional distillation and analysis of Wb_3

	Solid fatty acids				Liquid fatty acids			
Yield	47.3%				52.7%			
N. V.	189.9				187.5			
I. V.	71.1				91.9			
	Methyl esters							
S. V.	186.2				185.1			
I. V.	68.0				86.9			
Fr.	Dis yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.	Dis. yield gr	Dis. temp. °C	I. V.	S. V.
1	4.14	96~120	23.4	238.5	4.99	96~107	52.2	225.9
2	7.11	~130	43.2	209.5	7.73	~120	76.1	197.5
3	7.05	~134	59.1	200.6	7.31	~128	83.0	189.4
4	7.38	~138	74.2	191.8	7.57	~132	86.5	187.2
5	8.17	~142	76.2	185.8	7.37	~137	88.0	182.5
6	7.52	~147	78.4	178.6	7.87	~144	88.7	177.7
7	8.19	~151	78.1	175.1	6.79	~146	90.1	176.6
8	6.80	~156	77.0	170.1	7.84	~152	90.7	175.6
9	7.76	~159	76.4	168.4	8.11	~155	87.8	174.3
10	5.68	~161	76.8	166.8				
Res.	6.79	—	74.7	165.6	12.71	—	88.4	170.4
Total	76.59				78.29			

Table 25. Composition of fatty acids of sperm head oil

Acids	Orig. oil %	Wb_1 %	Wb_2 %	Wb_3 %	W total %	G h %
Saturated acids						
C_{10}	0.3	3.0	0.2	0.3	1.3	—
C_{12}	3.8	16.2	4.5	6.0	9.1	—
C_{14}	16.9	16.7	19.5	7.5	15.9	16.7
C_{16}	11.7	9.0	8.4	6.8	8.2	16.8
C_{18}	1.9	1.9	2.8	2.8	2.5	0.7
C_{20}	Trace	0.1	—	0.4	Trace	—
C_{22}	〃	—	—	0.1	—	—
Total	34.6	46.9	35.4	23.9	37.0	34.2
Unsaturated acids						
(−2H)						
C_{10}	Trace	0.4	Trace	Trace	0.2	—
C_{12}	0.9	6.3	1.3	2.7	3.4	—
C_{14}	12.3	13.7	9.0	6.6	10.2	14.6
C_{16}	25.0	12.5	24.3	17.9	18.7	33.7
C_{18}	17.3	12.6	20.8	22.0	18.2	13.6
C_{20}	6.8	5.2	6.0	21.7	9.3	1.5
C_{22}	1.7	1.3	1.3	3.9	1.9	1.2
Total	64.0	52.0	62.7	74.8	61.9	64.6
(−4H)						
C_{18}	0.3	—	0.5	0.2	0.3	0.3
C_{20}	0.8	0.5	1.0	1.0	0.8	0.8
C_{22}	0.2	0.2	0.5	0.1	0.3	—
Total	1.3	0.7	2.0	1.3	1.4	1.1

Table 26. Composition of fatty acids of sperm blubber oil

Acids	Orig. oil %	Wb_1 %	Wb_2 %	Wb_3 %	W total %	Gb %
Saturated acids						
C_{12}	0.9	0.6	—	0.4	0.3	1.4
C_{14}	2.8	8.8	4.0	2.9	5.3	0.9
C_{16}	7.6	9.3	6.7	4.0	6.8	8.2
C_{20}	4.7	1.8	1.9	2.9	2.2	6·7
C_{22}	0.1	0.1	0.1	0.6	0.2	—
Total	15.1	20.6	12.7	10.8	14.8	17.2
Unsaturated acids						
(−2H)						
C_{12}	0.6	Trace	—	0.3	0.1	1.1
C_{14}	7.1	4.8	3.1	1.7	3.3	10.2
C_{16}	23.0	19.2	10.8	6.4	12.3	40.3
C_{18}	18.1	39.5	43.9	27.9	37.5	2.9
C_{20}	11.4	12.7	21.0	42.1	24.7	1.0
C_{22}	6.1	--	5.7	6.6	4.1	7.7
Total	71.3	76.2	84.5	85.0	82.0	63.2
(−4H)						
C_{18}	3.0	1.2	0.8	0.5	0.8	4.6
C_{20}	7.8	2.1	1.4	3.2	2.2	12.2
C_{22}	1.9	—	0.7	0.3	0.3	3.1
Total	12.7	3.3	2.9	4.0	3.3	19.9

以上の結果から脂肪酸組成を見ると、脳油に於ては原油でC_{16}の飽和酸、不飽和酸の合計は 36.7％となり、他の炭素数の合計のものより最も多い割合を占めている。しかしこれを Wax と Glyceride に分けて検討して見ると Wax ではC_{16}は26.9％, C_{14} は 26.1％となり殆んど差がないが Glyceride ではC_{16}が 50.5％となつて非常に多くなつている。C_{14}に就て見ると Wax, Glyceride 共に飽和酸の方が多く、C_{18}では不飽和酸が多く、飽和酸が非常に少ない。

次に皮油では原油のC_{16}は飽和酸、不飽和酸合計では脳油と同様に最も多いが Wax と Glyceride に分けて見ると Wax ではC_{16}よりC_{18}が多くなつている。しかし Glyceride ではC_{16}が非常に多く、特に Glyceride の不飽和脂肪酸に於て顕著である。

Monoethenoid の量は Glyceride より Wax に多く、Wax で 82％を占めているが Diethenoid では Wax の 3.3％に対し Glyceride は19.9％にも達しており Glyceride の沃素価が Wax のそれより多い一つの原因となつているのであろう。

分溜された Wax 相互間の関係では初溜程、飽和脂肪酸が多く従つて不飽和脂肪酸では逆となつている。このことは脳油、皮油共に云い得ることである。

総　　括

1. 分離された Glyceride は Wax より一般に沃素価が高い。
2. 脳油に於ては Glyceride の脂肪酸と Wax のそれとの間に大きな差はないが Wax の飽和酸には比較的低級なものが多く、原油では飽和酸、不飽和酸の合計はC_{16}のものが最も多く、特に Glyceride に於て顕著である。
3. 皮油に於ては Glyceride が Wax より Diethenoid が非常に多く又 Monoethenoid に於てはC_{18}が多くC_{18}が少ない。
4. Wax の蒸溜に於て初溜程飽和脂肪酸が多く、不飽和脂肪酸が少ない。

文　　献

1) 藤井　久・松本博吉・後藤賢二・永田光男：日本水産株式会社研究所報告, No. 6, 24 (1954)
2) W. D. Pohle and C. V. Mehlenbacher : J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 55 (1950)
3) T. P. Hilditch : "Chemical constitution of Natural fats", P 468 (1949)
4) 〃 : 〃 , P 506 (1949)

鯨油の栄養価に関する研究（才7報）

——分子蒸溜に依つて分別した脳油並びに皮油の Glyceride 及びリパーゼ精製せる Wax の栄養価——

藤井　久・大倉俊一

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (Ⅶ)

——Nutritive value of glyceride and wax (again purified by lipase), separated from head and blubber oil by molecular distillation——

Hisashi Fujii and Shunichi Okura

Sperm head and blubber oil were separated into wax and glyceride fractions by molecular distillation. Wax fractions thus obtained were again purified with castor seed lipase (reference, STUDIES ON SPERM WHALE OIL-Ⅳ).

The nutritive value of original sperm head and blubber oil, separated glycerides and purified waxes was compared.

Seborrhea occured in the groups fed with original oils and waxes, and they died in a few days; but in the groups fed with separated glycerides, seborrhea did not occured.

緒　　言

抹香鯨油の研究（才4報）に記述せる如く天然のまゝの Wax を得るためにリパーゼに依つて精製した。このもののSeborrhea 発生状態及び栄養価、併せて分別された Glyceride の栄養価を重ねて試験した。

実験及び考察

試料油の調製：

バター：　市販の天然バターを加熱水洗して油脂分のみにした。

長須鯨油：　南氷洋産のものを活性炭で精製した。

抹香鯨皮油及び脳油：　分子蒸溜すべき原料油で活性炭で精製した。

抹香鯨皮油 Glyceride：　皮油を宮城県女川に設置されている工業的分子蒸溜機に依つて蒸溜し不鹸化物 2.6%のものを得、これを更に実験室用分子蒸溜にて蒸溜して不鹸化物1.58%となした。

抹香鯨脳油 Glyceride：　皮油と同様に処理した工業的なもので不鹸化物 8.6%のものを、2.14%まで下げた。

抹香鯨皮油 Wax：　前同様工業的に分子蒸溜したものを才4報で述べた方法によりリパーゼにて精製した。リパーゼ処理前のグリセリンの量（過沃素酸法に依る定量[1]）は1.22%であつたが全処理に依つて0.58%となつた。

抹香鯨脳油 Wax：　皮油と同様に処理しグリセリン量は処理前に0.34%のものが0.29%となつた。

油脂試料の一般性状は才1表の如くである。

Table 1. Properties of sample oils used in the experiment

Sample oils		Refractive index n_D^0	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter %	Glycerin %
Butter		1.4553	1.72	36.9	231.5	0.8	—
Baleen whale oil		1.4659	1.24	106.5	193.2	1.5	—
Sperm blubber oil	Original	1.4591	2.02	83.8	139.0	33.5	—
	Glyceride	1.4664	0.28	106.0	190.0	1.6	—
	Wax	1.4567	1.62	76.6	118.5	48.5	0.58
Sperm head oil	Original	1.4540	0.61	58.7	142.8	39.6	—
	Glyceride	1.4640	0.44	86.4	195.5	2.1	—
	Wax	1.4523	6.44	58.4	124.3	51.2	0.29

動物飼育試験：

40gr より 60gr の範囲の白鼠を雌3匹雄2匹を一群として飼育した。

飼育期間：昭和29年6月26日より8月6日まで6週間。

基本飼料：精製馬鈴薯澱粉　4.0gr（60%）

精製鯨肉ミール　1.0〃（15%）

干燥酵母　0.4〃（6%）

マツカラム塩　0.3〃（4%）

肝油　1滴

油脂試料は1.0gr（15%）を添加した。

飼育結果は才2表の如くであるが、6週間完全に生存した群はバターのみで長須鯨油では3匹，抹香皮油Glyceride 2匹、脳油 Glyceride 2匹、脳油原料1匹の生存を見た。Negative control では4匹中3匹が生存した。才2表中の体重合計は生存したもののみの合計である。

Table 2. Feeding records. (Body weights in each 2 weeks)

Sample oils	Sex	Body weights gr				Days alived	Body weights at the death gr
		0 week	2 week	4 week	6 week		
Original sperm blubber oil	♂	57				4	51
	♂	55				9	68
	♂	57				13	71
	♀	58				2	57
	♀	52				3	50
Wax of sperm blubber oil	♂	56				13	52
	♂	50	50			15	48
	♂	56				9	52
	♀	53				9	52
	♀	53				8	55
Glyceride of sperm blubber oil	♂	51	80	100	120	—	—
	♂	55				9	53
	♀	53	77	98	118	—	—
	♀	45				4	47
	♀	47				13	68
Total (2)		104	157	198	238	—	—
Original sperm head oil	♂	57	85	78		36	57
	♂	43	51	59		40	81
	♂	56	63	65	76	—	—
	♀	61				6	54
	♀	59				5	54
Total (1)		56	63	65	76	—	—
Wax of sperm head oil	♂	54				11	47
	♂	68				8	62
	♀	49	50			15	50
	♀	49				6	41
	♀	44				5	40
Glyceride of sperm head oil	♂	49	80	99	125	—	—
	♂	64				13	55
	♀	53				9	55
	♀	46				12	46
	♀	46	74	89	107	—	—
Total (2)		95	154	188	232	—	—
Butter fat	♂	48	77	102	126	—	—
	♂	58	85	100	122	—	—
	♀	42	72	87	107	—	—
	♀	43	64	83	105	—	—
	♀	45	66	84	107	—	—
Total (5)		236	364	456	567	—	—
Baleen whale oil	♂	52	47			14	47
	♂	69	94	113	137	—	—
	♀	64	94	112	138	—	—
	♀	38				13	30
	♀	57	72	87	106	—	—
Total (3)		190	260	312	381	—	—
Negative control	♂	59	64	65	74	—	—
	♂	61	67	69	78	—	—
	♀	51	54	53		32	58
	♀	45	56	54	62	—	—
Total (3)		165	187	188	214	—	—

普通では死亡することがない長須鯨油にも死亡したものが出たのであるから、この飼育が正常であつたか何うかは稍々疑問のあるところであるが、Seborrhea の発生は皮油原料及び Wex 並びに脳油原料及び Wax に見られ、才3表の如く発現して来ている。

これ等のものは脳油原料の1匹を除いて全部死亡しているのであるから、Wax が毒性を示していると見て差支えないであろう。皮油原料と脳油原料とを比較すると、生存日数より見ても脳油の毒性が少ない。これは不飽和度の高い Wax が脳油に少ないためではなかろうか。

即ち染川[2]は抹香鯨油の毒性はそれに含まれている Oleyl-oleate に依るとしたが、Hilditch[3]も指摘しているように Oleyl-oleate の量は脳油より皮油に多く含まれており、脳油には飽和の Wax が多い。それ故皮油の方が毒性が強いのであろう。

Table 3. Appearance of seborrhea

Sample oils		Days of appearance	Days of notable appearance
Sperm blubber oil	Original	2	—
	Wax	2	4–5
Sperm head oil	Original	2–3	4–5
	Wax	2	3

皮油及び脳油の Glyceride は長須鯨油より1匹宛多く死亡しているが、Seborrhea の発生は見ていない。生存した匹数が少ないので結論的に云うことは危険であるが、一応生存したもののみの平均体重増加を Negative control の増減を0とした時の基準で計算して見ると才4表及び才1図の如くなる。

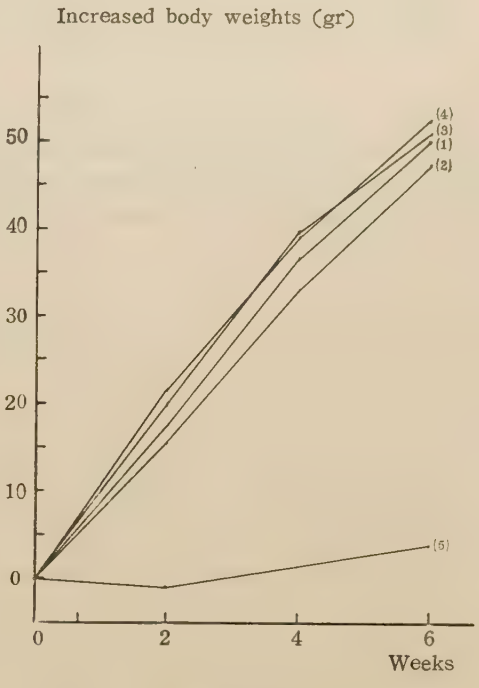


Fig. 1. Increased body weights
(1) Butter (2) Baleen whale oil
(3) Glyceride of sperm blubber oil
(4) Glyceride of sperm head oil
(5) Original sperm head oil

Table 4. Average weights gain of alived rats

Sample oils	Weights gain in each 2 weeks (gr)				Total weights gain (gr)
	0 Week	2 week	4 week	6 week	
Butter fat	0	17.6	19.1	13.5	50.2
Baleen whale oil	0	15.3	18.0	14.3	47.6
Glyceride of sperm blubber oil	0	18.5	21·2	11.3	51.0
Glyceride of sperm head oil	0	21.5	17.7	13.3	52.5
Original sperm head oil	0	-1.0	2.7	2.3	4.0

この結果から見ると皮油及び脳油の Glyceride は生存したもののみでみれば非常に優秀な体重増加を示している。しかしバターは平均 50.2gr の増加であるが、その内最も大きな増加を示したのは 62.0gr と云うのがあつたし、1匹の死亡もなかつたことから考えても、やはり最も優秀な栄養価であることを更めて知ることが出来る。

総　　括

1. 抹香鯨皮油、脳油及びそれから分子蒸溜に依つて得られた Wax 部をリパーゼに依つて精製した Wax は Seborrhea を発現したがそれらの Glyceride 部では発現しなかつた。
2. これらの Wax 及び皮油原料では全部死亡し、脳油原料は1匹のみ生存した。これらの Glyceride も5匹中2匹ずつのみ生存したが長須鯨油も5匹中2匹が死亡し、バターのみが全部生存たし。
3. 生存したもののみの体重増加を見れば抹香鯨油の皮油脳油の Glyceride は共に良好であつた。
4. 抹香鯨皮油原料の方が脳油原料より毒性が強いことが見られた。

文　　献

1) W. D. Pohle and C. V. Mehlenbacher : J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 55 (1950)

2) 染川英一 : Sci. Papers Inst. Physic. Chem. Research, 21, 149 (1933)

3) T. P. Hilditch and J. A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 48. 359T (1929)

鯨油の栄養価に関する研究（才8報）

——分子蒸溜及び減圧蒸溜の組合せに依り分離したWaxとGlycerideの栄養価——

藤井　久・大倉俊一

STUDIES ON THE NUTRITIVE OF WHALE OIL (Ⅷ)

——Nutritive value of wax and glyceride, separated (from sperm whale oil) by the combination of molecular and high vacuum distillation——

Hisashi Fuiii and Shunichi Okura

Feeding experiments with wax and glyceride, separated from sperm head and blubber oil by the combination of molecular and high vacuum distillation (reference; STUDIES ON SPERM WHALE OIL—V.), and with original oils and farthermore glyceride added ethyl-linoleate were performed.

Symptoms of seborrhea was found in groups of original oils and waxes, but not in groups of glycerides. So it was confirmed that seborrhea is caused by wax.

Addition of ethyl-linoleate to the blubber glyceride was not so effective. But its addition to the head glyceride was very effective.

In brief, we confirmed that the glyceride obtained from sperm whale oil is edible.

緒　　言

抹香鯨油の研究（才5報）に記述した如く抹香鯨油及び脳油をWaxとGlycerideに分離し、これらに就ての栄養価を検した。前実験に見られる如く分離されたGlyceride供与群の生存したものの成長は良好であるが死亡率が高い。これは残存している不鹸化物に依ることも考えられるが、脂肪酸組成から長須鯨油等より高度不飽和酸の量が少ないことが考えられるので、これにリノール酸エチルエステルを10%添加してその影響を見た。尚リノール酸の量に就ては色々の説があるがGreenberg等[1]は100mgr位を適量としているので油量の10%約80mgrを添加することとした。

実験及び考察

試料油の調製

バター：　小田原乳業工場より直接入手した。

抹香鯨皮油及び脳油：　抹香鯨油の研究（才5報）の実験に使用したものと同一物であり、これから作られたWaxも脂肪酸組成を見た際のものと同一試料である。これらのGlycerideもこの時の残油を用いた。

リノール酸エチルエステル：　亜麻仁油（S.V. 192.0）を白土にて精製し常法に依りアルコール性加里で鹸化し、酸にて加水分解、熱水洗滌、脱水等を行い混合脂肪酸を得た。この混合脂肪酸から飽和脂肪酸とオレイン酸の大部分を除くため尿素附加体を作つた。即ち混合脂肪酸25grに尿素22gr，メタノール55ccを加えて尿素附加体に依る脂肪酸（I.V.82.0）20%と非附加体に依る脂肪酸（I.V.205.4）61.6%を得た。この非附加体に依る脂肪酸をエチルアルコールに依り常法の如くして、エチルエステルとし蒸溜に依つて175°～208°C（0.001mmHg）の部分を採つた。このものゝ性状はS.V.178.6，I.V.195.3（リノール酸エチルエステルの理論値S.V.181.89，I.V.164.57）であつた。

用いた試料油は抹香鯨の皮油と脳油及びそれ等から作られたWaxとGlycerideで比較のためバターを供したが之等の一般性状は才1表の如くである。

Table 1. Properties of sample oils used in the experiment

Sample oils		Refractive index n_D^{40}	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter %
Butter fat		1.4532	0.48	32.2	228.8	—
Sperm blubber oil	Original	1.4595	0.48	90.4	148.9	28.3
	Wax	1.4550	1.54	79.3	111.7	47.4
	Glyceride	1.4565	0.20	100.5	190.4	1.5
	Glyceride+Et-linoleate	1.4659	0.54	114.5	191.2	—
Sperm head oil	Original	1.4536	0.36	59.6	137.8	41.1
	Wax	1.4509	0.54	57.0	122.3	50.2
	Glyceride	1.4589	0.20	66.6	201.4	3.3
	Glyceride+Et-linoleate	1.4583	0.54	70.6	202.2	—

飼 育 試 験

飼育期間： 昭和30年10月24日より6週間。

基本飼料：

精製馬鈴薯澱粉	5.0gr (64%)
精製鯨肉ミール	1.2〃 (15〃)
干燥酵母	0.4〃 (5〃)
マツカラム塩	0.4〃 (5〃)
肝油アルコール溶液	2 滴

白鼠雄5匹ずつを一群とし基本飼料のみで飼育し体重が恒量となつたときに、試料油脂0.8gr (10%) を添加して続けた。オ2表は各個体の2週間目毎の体重表である。Negative control及びバターにも死亡したものが出たので、最終まで生存したもののみの体重平均値とNegative controlのそれとの差から計算して体重増加量を出したのが、オ3表、オ1図である。

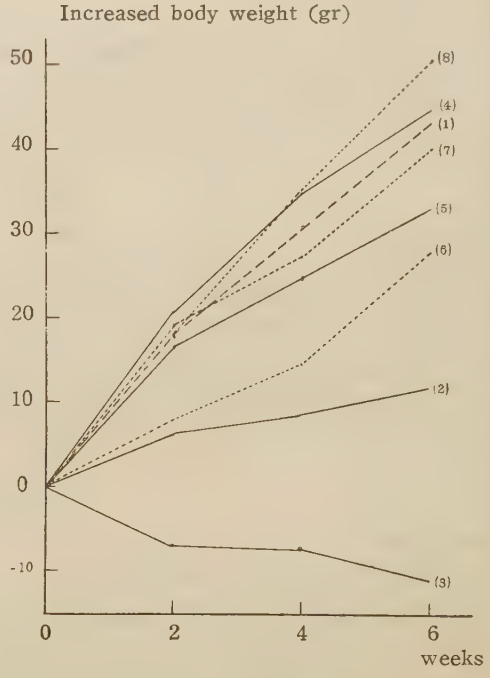


Fig. 1. Effect of ethyl-linoleate
(1) Butter fat
(2) Original sperm blubber oil
(3) Wax of sperm blubber oil
(4) Glyceride of sperm blubber oil
(5) Glyceride of sperm blubber oil+Et-linoleate
(6) Original sperm head oil
(7) Glyceride of sperm head oil
(8) Glyceride of sperm head oil+Et-linoleate

Table 2. Feeding records (male rats)

Sample oils	Body weights at the end of weeks(gr)				Day of seborrhea apparition	Days alived	Body weights after death (gr)
	0 week	2 week	4 week	6 week			
Butter fat	49	63	81	98			
	43	68	84	93			
	53	78	94	110			
	48	68	70	71			
	52	69				19	57
Average (4)	48.3	69.3	82.3	94.3			
Original sperm blubber oil	44				3	13	43
	56	40				14	40
	47	62	65	58	15		
	48	53			4	14	53
	49	53	55	68	13		
Average (2)	48.0	57.5	60.0	63.0			
Sperm blubber wax	41				2	11	43
	49	62			3	14	62
	45	45	37		2	40	44
	49				2	7	47
	71	67	67	63	2		
Average (1)	71	67	67	63			
Sperm blubber glyceride	43	47				15	46
	45					4	42
	43	63	76	88			
	54	81	96	102			
	46	43				14	43
Average (2)	48.5	72.0	86.0	95.0			
Sperm blubber glyceride + Et-linoleate	48	61	64	68			
	47	69	74	85			
	49	71	77	93			
	49	70	82	90			
	38	55				20	51
Average (4)	46.3	67.8	76.3	84.0			
Original sperm head oil	48				5	10	39
	39				3	10	39
	41				3	13	48
	47	58	65	78	2		
	42				2	10	37
Average (1)	47.0	58.0	65.0	78.0			
Sperm head wax	45				2	10	49
	50				2	7	44
	45				2	4	41
	42				2	8	42
	46				2	7	47
Sperm head glyceride	49	74	85	98			
	47	69	74	85			
	49	71	77	93			
	48	70	82	90			
	38	55				20	51
Average (4)	48.5	71.0	79.5	91.5			
Sperm head glyceride + Et-linoleate	42	61	80	102			
	68	85	108	116			
	52	70	63			29	60
	45	64	74	90			
	52	79	98	112			
Average (4)	51.5	72.3	90.0	105.0			
Negative controle	50	57	57	62			
	50	49	49	49			
	45	49	48	50			
	53	49				17	42
	51	53	55	47			
Average (4)	49.0	52.0	52.3	52.0			

Table 3. Weights gain in each 2 weeks

Sample oils		Weights gain (gr) 0 week	0～2week	2～4week	4～6week	Total	No. of alived rat(in 5)
Butter fat		0	18.6	12.7	12.3	43.6	4
Sperm blubber oil	Original	0	6.5	2.2	3.3	12.0	2
	Wax	0	-7.0	-0.3	-3.7	-11.0	1
	Glyceride	0	20.5	14.2	8.8	44.5	2
	Glyceride+Et-linoleate	0	16.5	8.2	8.0	32.7	4
Sperm head oil	Original	0	8.0	6.7	13.3	28.0	1
	Wax	—	—	—	—	—	0
	Glyceride	0	19.0	8.2	12.3	40.0	4
	Glyceride+Et-linoleate	0	17.8	17.4	15.3	50.5	4

消　化　率

消化率は初期（10月25日～11月3日）中期（11月12日～21日）後期（11月27日～12月6日）と三期間に分け各々10日間ずつ各個体から糞を採り Negative control のものの平均値とから計算して、生存したもののみの値の平均値をとつて才4表にあげた。表中（　）内の数字は平均した個体数である。

Table 4. Digestibility

Sample oils and no. of rat alived		Starting period	Middle period	Last period	Average
Butter fat (4)		91.5 %	96.4 %	95.7 %	94.5 %
Sperm blubber oil	Original (2)	80.5	82.6	90.0	86.1
	Wax (1)	58.4	60.1	67.1	61.9
	Glyceride (2)	97.5	98.2	97.5	97.7
	Glyceride+Et-linoleate (4)	98.7	98.4	98.6	98.6
Sperm head oil	Original (1)	58.4	60.1	67.1	61.5
	Wax	—	—	—	—
	Glyceride (4)	98.7	97.8	98.6	98.3
	Glyceride+Et-linoleate (4)	95.8	98.2	96.8	96.9

結　　果

バターの試験区で死亡したものが出たのは、試験動物自体に何等かの原因で病弱のものがあつたものと考えられるので、4匹の生存を得ていれば毒性はないと認めて良いであろう。皮油、脳油を問わず原料油及び Wax の栄養価は非常に悪く Seborrhea の発現が総てに見られる。これに反し Glyceride に於ては前実験と同様に Seborrhea の発現もなく良好であるが、皮油の Glyceride に於て死亡したものが多いことが疑問とするところであるが、生存したものゝ体重増加がバターに劣らない位良好であるところから何等かの偶然的なものと考えられる。リノール酸の添加の影響は皮油に於ては顕著ではないが、脳油に於ては顕著に現れている。消化率に於ても皮油、脳油いずれの Glyceride も、又之にリノール酸を添加したものも非常に優秀であることを示している。

総　　括

以上の結果を総括して見れば、

1. 抹香鯨油の毒性はそれに含まれている Wax に依ること。Seborrhea の発現も Wax に依ることが確認された。
2. 抹香鯨油から分離された Glyceride は Seborrhea の発現もなく良好な栄養価を持つが、これにリノール酸エチルを小量添加すれば更に優良なものとなることを知つた。

3. 消化率に於てもバターに劣らず優秀である。
4. 要するに分子蒸溜に依つて分離された Glyceride は長須鯨油と同様に食用に供し得ることを確認することが出来た。

文　　献

1) S. M. Greenberg, C. E. Calbert, E.E. Savage and H. J. Jr. Deuel : J. Nutrition, 41, 373 (1950)

鯨油の品質の研究（才23報）

——近海産ひげ鯨油の品質と性状——

大倉俊一・森　幹男

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXIII)

——On the quality and the properties of coastal baleen whale oil——

Shunichi Okura and Mikio Mori

The quality and the properties of baleen whale (sei whale and fin whale, caught in adjacent waters of Japan) oil, were studied respectively on the samples of 1952 (table 1), 1953 (table 2, 3) and 1954 (table 4) seasons.

The special merits of coastal baleen whale oil were as follows :

1) Acid value and colour (red number) were recently improved remarkably.
2) Iodine value was higher and saponification value was lower than Antarctic baleen whale oil.
3) Higher iodine value was thought to be owing to the character of food in adjacent waters of Japan.
4) Lower saponification value was estimated to be influenced by the increase of catch of sei whale.

As a conclusion, a fault of coastal baleen whale oil was considered to be the ununiformity of the quality and properties, thereafter the standardization of products was also discussed.

前　　書

従来より、近海産鯨油は南氷洋産鯨油に比して、約一割の価格差で取引されている。所が最近は近海産のものも次第に品質も改善され、酸価、色相等の点では、ほとんど優劣がなくなりつゝある。

それでもなお需要家は、南氷洋産鯨油を強く希望する向が多いので、その理由がどこにあるのか、又このような価格差は正当なものであるかどうか、と言う二点についての検討を、当社販売部門から依頼された。

近海産ひげ鯨類の油脂の品質、性状については辻本[1]、浦[2]、谷村[3]、上野[4,8]、外山[5,6,7]、渡辺等[9]、佐伯等[10]の多数の報告がある。又南氷洋産ながす鯨油の品質、性状についても外山等[11]、佐伯等[10]、及び筆者等[13]の研究がある。

勿論これらのデータを利用すべきであるが、我々は当社の事業所の製油工場で、現在実際に生産されている製品についてその品質、性状をしらべ検討することを目的として、1952, 1953, 1954年と三年間にわたつて試料を得て、やはり同じような分析を繰返してみたのである。

表題において、ひげ鯨油と言う言葉を使つたのは、市販鯨油の品質、性状の研究においては、試料油の起源を明らかにすべきであると考えたからである。以後我々のこの種の研究においては、仮りに次の様な表現を行うことにする。

1. ひげ鯨油 (Baleen whale oil ; mixed oil of *Balaenoptera musculus, B. physalus and B. borealis*)
普通近海では、いわし鯨油と長須鯨油を区別していない為、近海産のいわゆる〝ナガス油〟は両者混合の場合が多く、又時には白長須鯨油も混入しているからである。
2. ながす鯨油 (Antarctic baleen whale oil ; mixed oil of *B. musculus* and *B. physalus*)
南氷洋産のいわゆる〝ナガス油〟は白長須鯨油と長須鯨油の混合物であるから、この様に表現する。
3. 長須鯨油 (Fin whale oil ; oil of *B. physalus*) 出所鯨体が明らかに *B. physalus* と判つている場合は1, 2と区別する為、長須鯨油と言う表現を用いる。
4. 白長須鯨油 (Blue whale oil ; oil of *B. musculus*)
5. いわし鯨油 (Sei whale oil ; oil of *B. borealis*) 4, 5 も出所鯨体が明確なものに対して用いる。

実　　験

分析の方法：　色相はロビボンドテントメーター1吋槽、酸価、鹸化価は常法、沃素価は Wijs 法、不鹸化物量は当研究所の方法[4]で測定した。屈折率は夏期高温の場合を考慮して、又ひげ鯨油も抹香鯨油も、結果を比較しやすいように 40°C で測定している。上記の測定法はすべて各年度共通である。

Ⅰ．1952年度試料の分析結果

試料はドラム缶から採取したものである。分析の結果は第1表に示す通りであつた。

Table 1. The quality and the properties of coastal baleen whale oil (samples of 1952)

Samples		Colour		Acid value	Saponification value	Iodine value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}	Remarks
Factory	No.	Red	Yellow						
Onagawa	1	2.0	9.9	1.53	186.6	128.2	1.9	1.4690	
〃	2	2.0	10.0	1.16	186.6	129.9	1.9	1.4691	
〃	3	3.4	18.0	2.27	189.8	134.0	1.2	1.4698	
〃	4	1.8	8.0	1.90	190.6	132.0	1.4	1.4695	
〃	5	4.8	18.0	2.36	190.1	130.1	1.2	1.4701	
〃	6	2.1	9.6	1.31	189.7	139.5	1.2	1.4701	
〃	7	1.8	8.8	0.78	185.7	135.6	1.6	1.4698	
〃	8	3.5	15.0	0.75	184.2	129.6	1.6	1.4688	
Kamaishi	1	1.1	4.0	2.47	187.8	125.7	1.8	1.4679	
〃	2	1.1	4.4	1.75	190.5	131.5	1.5	1.4685	
〃	3	1.1	4.3	*4.61	188.6	122.4	* 4.6	1.4679	
〃	4	1.1	4.2	2.47	187.9	140.4	1.4	1.4700	
〃	5	0.8	3.6	1.44	187.3	104.7	3.8	1.4660	
Kushiro	1	3.0	12.0	2.11	184.1	128.9	2.8	1.4681	
〃	2	1.7	8.4	2.09	183.5	133.3	2.1	1.4689	
〃	3	4.2	14.0	1.28	186.1	129.6	3.1	1.4679	
〃	4	4.3	20.0	0.50	189.1	128.0	1.7	1.4675	
〃	5	4.1	19.0	0.35	190.8	* 85.8	2.8	1.4642	Tongue oil
Abashiri	1	1.0	4.3	0.98	191.3	121.8	1.0	1.4678	Bone oil

* Rejective data by Thompson's test ($\alpha=0.05$)

Ⅱ．1953年度試料の分析結果

ドラム缶からのサンプリングは決して理想的ではない（上層の液体部だけが採取される心配がある）と考えこの年は、製油工場のデラバル遠心機から精製されて流出する油を任意の時に直接サンプリングした。又採取鯨体に関する記載も集めた。（第2表）

Table 2. Descriptions on baleen whales, from which sample oils were rendered

Samples: Processed factory	No.	Commercial name	Date of process	Sex	Body length (feet)	Time from catch to process (hr)	Remarks
Kushiro	1	Sei whale bone oil	July 8	—	37	21	Processed
	2	Sei whale blubber oil	〃	—	38	20	2 whales at a time
Onagawa	1	Sei whale oil	Aug. 1	—	39	27	Mixed oil of bone, blubber and viscera
	2	Sei whale oil	Aug. 17	Female Male Male	47 42 43	38 15 17	Processed 3 whales at a time mixed oil
	3	Sei whale oil	Aug. 18	Female	44	12	Mixed oil
	4	Sei whale oil	Aug. 27	Male	48	23	Mixed oil
	5	Sei whale oil	Sept. 1	Female Female	41 41	13 13	2nd class mixed oil
	6	Sei whale oil	Sept. 3	Female	45	20	Mixed oil
	7	Sei whale oil	Sept. 4	Female Female	55 67	29 27	Processed 2 whales at a time, mixed oil
	8	Fin whale oil	Sept. 4	Male	46	6	Mixed oil
	9	Fin whale oil	Sept. 10	Female	40	23	Mixed oil
	10	Sei whale oil	Sept. 13	Male	49	16	Mixed oil
	11	Sei whale oil	Sept. 16	Male	47	16	Mixed oil
	12	Sei whale oil	Sept. 27	Female	50	8	Mixed oil

分析の結果は次の第3表に示す。

Table 3. The quality and the properties of coastal baleen whale oil (samples of 1953)

Samples: Factory	No.	Colour: Red	Colour: Yellow	Acid value	Saponification value	Iodine value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
Kushiro	1	3.2	29.0	0.65	188.3	149.5	1.3	1.4710
〃	2	3.0	19.0	0.69	184.5	143.0	4.1	1.4700
Onagawa	1	9.0	29.0	4.41	188.3	132.8	1.4	1.4701
〃	2	1.3	20.0	1.49	191.1	116.0	2.1	1.4670
〃	3	3.9	20.0	0.97	195.2	105.0	1.9	1.4659
〃	4	4.8	22.1	2.40	185.5	135.9	1.4	1.4700
〃	5	9.2	29.0	0.87	189.8	142.6	1.0	1.4710
〃	6	9.9	20.2	3.13	189.2	140.3	1.2	1.4711
〃	7	6.6	22.6	0.79	190.1	132.2	1.2	1.4698
〃	8	2.0	19.0	0.64	192.4	135.9	1.2	1.4698
〃	9	3.1	11.8	1.57	191.6	130.3	1.4	1.4690
〃	10	6.1	24.9	1.44	190.8	132.1	1.2	1.4698
〃	11	9.9	22.1	2.35	188.2	136.6	1.3	1.4702
〃	12	5.5	22.1	1.44	185.3	140.0	1.5	1.4702
〃	13	4.4	20.0	0.62	188.7	129.1	1.3	1.4691
〃	14	4.1	20.0	0.52	183.7	129.5	1.4	1.4698
〃	15	6.1	10.0	1.24	190.6	128.0	1.7	1.4703

Ⅲ. 1954年度試料の分析結果

サンプリングの方法は前年度と同じである。採油鯨体に関する記載は略した。分析の結果は才4表に示す。

Table 4. The quality and properties of coastal baleen whale oil (samples of 1954)

Samples		Colour		Acid value	Saponification value	Iodine value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
Factory	No.	Red	Yellow					
Onagawa	1	6·0	21.4	3.32	177.1	122.9	9.7	1.4657
〃	2	1.8	6.7	2.86	179.2	111.6	8.2	1.4648
〃	3	1.1	5.0	1.29	186.3	140.0	1.7	1.4685
〃	4	1.4	9.9	1.72	186.7	128.2	2.9	1.4671
〃	5	1.5	9.9	1.85	186.5	130.5	2.2	1.4672
〃	6	1.2	6.0	1.79	186.0	131.2	2.3	1.4675
〃	7	3.0	20.0	1.33	187.0	133.5	2.3	1.4680
〃	8	2.0	20.0	1.84	186.5	129.1	2.3	1.4676

考　　察

1. 三年間にわたつて行われた分析の結果を統計的にまとめて才5表に示した。

Table 5. Measures of coastal baleen whale oil

Measures	Colour (Red no.)			Acid value			Saponification value		
	1952	1953	1954	1952	1953	1954	1952	1953	1954
Maximum	4.8	9.9	6.0	4.61	4.41	3.32	191.3	195.2	187.0
Minimum	0.8	1.3	1.1	0.35	0.52	1.29	183.5	183.7	177.1
Mean ($\bar{x}$)	2.36	5.42	2.25	1.70	1.48	2.00	187.9	189.0	184.4
Standard deviation (σ)	1.28	2.66	1.04	0.94	1.02	0.67	2.45	2.93	3.66

(Continued)

Measures	Iodine value			Unsaponifiable matter (%)			Refractive index n_D^{40}		
	1952	1953	1954	1952	1953	1954	1952	1953	1954
Maximum	140.4	149.5	140.0	4.6	4.1	9.7	1.4701	1.4711	1.4685
Minimum	85.8	105.0	111.6	1.0	1.0	1.7	1.4642	1.4659	1.4648
Mean ($\bar{x}$)	126.9	132.9	128.4	2.06	1.59	3.95	1.4685	1.4697	1.4671
Standard deviation (σ)	12.2	10.1	7.79	0.96	0.67	2.93	0.0015	0.0013	0.0011

2. 上の結果からみると赤色度、酸価共に南氷洋産ながす鯨油に比して、幾分劣つているようであるが次才に改善されつゝある。しかし、きわめて良質のものが得られるかと思うと、とびぬけて悪いものもでき、バラツキの大きいのが近海産ひげ鯨油の特長であろう。これは採油原料や漁獲の不安定による、製油工程の断続に大きく影響されるので、技術的解決はかなり難しい問題であろうと考えられる。

しかし、一定量がタンクに貯蔵された場合の平均品質は、特に値引の対象になる程悪いものとは思えない。

3. 特性値は技術や工程の改善等によつてどうすることもできないが、沃素価が南氷洋産ながす油に比して高く、鹸化価は南氷洋のものに比して幾分低い、と言うことが近海産ひげ鯨油の特長であるように見受けられる。

それにしても、このような近海産ひげ鯨油と南氷洋産ながす鯨油の性状の差異は何に由来するものであろうか。

先ず鹸化価についてみると、辻本[7]、谷村[9]、外山[5,6]等の日本近海産長須鯨油の鹸化価測定値は何れも190以上で、しかも採油部位（皮、舌、骨、内臓）による差は小さい。近海産長須鯨皮油の鹸化価も、外山、宇於崎[7]によれば、最高196.5, 最低190.3, 2.5試料の平均は193.4で、これも決して低くはない。又近年佐伯等[10]によつても殆んど同等の測定値が得られており、近海産長須鯨油の鹸化価は南氷洋産のそれに比べて低いと

は決して言えない。

我々も又、1953年度女川試料No. 8,9の長須鯨油については、それぞれ192.4, 191.6と言う結果を得た。

そこで考えられるのは近海産ひげ鯨油の鹸化価が低いのは南氷洋とちがつて、いわし鯨油が混入しているためではないかと言うことである。

谷村[3]によれば、いわし鯨舌油、骨油は共に鹸化価190以上で長須鯨油に近い。しかし、上野[4] 外山[5],[6]によれば何れも185～6である。又外山、宇於崎[7]のいわし鯨皮油に関する詳しい研究によれば、鹸化価の最高は193.1, 最低は181.5, 45試料の平均が187.1で、近海産、南氷洋産の長須鯨油よりも低い。又佐伯等[10]によつてもいわし鯨油の鹸化価は、皮油で184.2, 赤油185.8, 舌油187.3, 骨油187.2でやはり低く、谷村[3]のデータを除いて何れも近年の近海産ひげ鯨油のそれと良く一致している。

近海産ひげ鯨油の鹸化価が低いのは、南氷洋とはちがい長須鯨の漁獲の外に、いわし鯨が多く捕獲される結果ではなかろうか。参考の為に沿岸捕鯨統計[11]による漁獲表を附記する。

Table 6. Whales caught in adjacent waters of Japan

Years \ Species	Grey whale	Right whale	Blue whale	Fin whale	Humpback whale	Sei whale	Sperm whale	Total
1941	—	2	26	360	40	624	1298	2349
1942	1	5	12	419	30	255	426	1148
1943	—	13	15	315	69	352	727	1491
1944	—	3	2	375	64	734	991	2169
1945	—	1	10	169	11	74	266	531
1946	—	—	8	231	20	575	1029	1863
1947	—	—	30	257	8	383	964	1642
1948	—	1	49	176	8	533	823	1596
1949	—	—	14	208	—	755	499	1476
1950	—	—	7	141	5	296	1242	1691
1951	—	—	45	209	4	417	1282	1957
1952	—	—	27	231	3	664	1068	1993
1953	—	—	22	245	8	584	1185	2044
1954	—	—	16	197	8	643	1485	2349

次に沃素価の高い点であるが、例外的に舌油（別称サイ油、これは舌のことをサエズリと称した古くからの言葉にもとずく）だけは顕著に低かつた。谷村[3], 佐伯等[10]の報告にも同様な傾向が見られる。これは温血動物の口腔内温度と考え合せて、誠に興味深いが、辻本[1]によれば長須鯨舌油の沃素価は決して低くない。沃素価の低い抹香鯨油が混入していることも疑えるが、不鹸化物量は2.8%で普通より幾分多い程度である。又このものゝ鹸化価も決して低くはないから、その点は問題にならないであろう。

他の試料の沃素価は南氷洋産ながす油に比して一般に高い。外山、宇於崎[7]によれば、近海産長須鯨皮油の沃素価は107～156で、平均138.5, 又近海産いわし鯨皮油の沃素価は120～162, 平均140.1で、鯨種による差は認められないが、何れも南氷洋産ひげ鯨油のそれよりも高い。しかし佐伯等[10]の報告によれば、長須鯨油、いわし鯨油共に沃素価120以下で、この値は南氷洋産ながす鯨油の沃素価と同等である。

古くさかのぼつて、辻本、谷村等の沃素価測定値をみると、いずれも南氷洋産のものと同程度に低く、最高はいわし鯨骨油の121.7である。

佐伯等のデータにおいて注目すべき点は内臓油の沃素価が高いと言うことである。事実近海事業所では、ひげ鯨の脂皮の大部分が塩蔵され、そのまゝ食用に供されている。従つて近海産ひげ鯨油の採油原料の主なものは骨、舌、内臓等であるから、内臓油が製品中に占める割合は勿論南氷洋より大きい。又近海と南氷洋とでは餌料がちがうから、これが内臓油の沃素価に大きく影響するであろうことも勿論考えられる。辻本の長須鯨内臓油の沃素価も又高いが、谷村の結果はこれに相反している。

4. いずれにしても近海産ひげ鯨油市販品の沃素価は、事実高いのであるから、この点は今後大いに究明する必

要な あるものと考える。

又不鹸化物含有量の異常に多いものが時々見出されたことも、近海産ひげ鯨油の一つの特長であろう。抹香鯨油混入の疑いがおこるわけである。事実、その危険が皆無とは言えないことは、既に外山が指摘している通りである。しかし、その後この点は特に改善されつゝある。

5. 古くから外山、宇於崎が指摘しているように近海産鯨油はドラム缶毎に或はロット毎に、品質や特性値のバラツキが大きいのも製品の受入やその後の管理を行う側からは、一つの欠点として数え得るであろう。
（現在は各事業所共に一度タンクに収容し、製品の均質化に努力している。）

要　　約

1952, 1953, 1954の三年度にわたつて、近海産ひげ鯨油の品質、性状の検査を行い、その品位を南氷洋産ひげ鯨油の品位と比較した。主な結果は次の通りであつた。

1. 検査を行うことだけにより、酸価、赤色度は年々に向上した。
2. 近海産鯨油の特長は南氷洋産に比して沃素価が高く、鹸化価が低いことである。
3. 鹸化価が低いのは、南氷洋とちがつていわし鯨油が混合している結果であると推論した。
4. 沃素価が高いのは、南氷洋とちがつて脂皮の部分が採油原料とされず、従つて製品中に内臓油の占める割合が大きくなる為ではなかろうか。とすればその原因は餌料の相異にあるのではないかと言うことが想像された。しかしこれは今後解明すべき問題である。
5. 近海産ひげ鯨油には、時々不鹸化物量の異常に多いものが見出された。

文　　献

1) 辻本満丸：東工試，3，83（1907）
2) 浦小一郎：工化，11，854（1908）
3) 谷村重忠：水講，15，（2），37（1925）
4) 上野誠一：工化，23，1028（1925）
5) 外山修之：東工試，22，（2），1（1925）
6) 外山修之：東工試，22，（11），1（1927）
7) 外山修之，宇於崎格太郎：工化，40，861（1937）
8) 上野誠一：工化，41，63（1937）
9) 渡辺弘毅・鈴木康策：日水産，15，714（1950）
10) 佐伯誠道・森高次郎：日水産，19，611（1953）
11) 日本捕鯨協会：1941年以降沿岸捕鯨統計（1954）
12) 外山修之・宇於崎格太郎：工化，40，982（1937）
13) 大倉俊一・森　幹男・永田光男・山田茂英：日本水産株式会社研究所報告，5，85（1952）
14) 大倉俊一・西村富代：日本水産株式会社研究所報告，8，—，（1957）

鯨油の品質の研究(才24報)

——南氷洋産ながす鯨油の性状(特に沃素価の逐年変化について)——

大倉俊一・永田光男

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXIV)

——Properties of Antarctic baleen whale oil (especially on the yearly varition of iodine value) ——

Shunichi Okura and Mitsuo Nagata

Properties of Antarctic baleen whale (blue whale and fin whale) oil were examined on samples of 1950/51, 1951/52, 1952/53, 1953/54, 1954/55 and 1955/56 Antarctic seasons. The results were shown in table 1, 2, 3, 4, 5 and 6, respectively.

The striking merit was the yearly variation of iodine value.

Hitherto the iodine value of Antarctic baleen whale oil of field 5 was lower (ca. 106~116) than the other fields (113~130). But in season 1952/53 the iodine value of whale oil of field 5 suddenly increased to 118~126. This value is equally to the other fields. Thereafter the iodine value moved between those of former times and those of 1952/53, moreover the movement of mean of iodine value was greater than the former seasons.

This sort of phenomenon was also found by J. Lund in season 1951/52 in the same field, however authers could not find such variation in the same season.

1) Why such pnenomenon happened in only one season, and why such mishap occured between J. Lund and authors.

2) Why such respectable variation of mean of iodine value is occuring, thereafter.

These are very interesting phenomena, however the cause should be cleared from chemical and biological standpoint.

前　　書

南氷洋産ひげ鯨油の性状は、戦前の図南丸試料について、外山、宇於崎[1]が詳しく報告している。上野、岩井[2]も又南氷洋産の各一鯨体の各部位から得た、ざとう鯨油、白長須鯨油に性状について報告している。筆者等[3]も1949/50年漁期の橘立丸タンク別試料の性状については既に報告した。

1950/51年漁期以後の性状も毎年測定しているので其結果について、又特に沃素価の逐年変化に顕著な現象が認められたのでこゝに報告する。

実　　験

1950/51年漁期以降、毎年測定したタンク別試料の性状は才1~6表に示す通りである。分析の方法は沃素価はWijs法、鹸化価その他は従来の方法によつて測定した。

I. 1950/51年漁期試料の沃素価と鹸化価

Table 1. Properties of Antarctic baleen whale oil (1950/51)

Tanks	Samples	Iodine value	Saponication value
2 C	1	107.6 108.3	194.6 194.3
	2	109.2 109.5	193.0 193.2
	3	109.1 109.1	195.9 195.8
3AP	1	106.0 106.3	197.8 197.9
	2	111.8 112.9	195.5 195.4
3AC	1	108.1 108.3	196.2 196.7
	2	107.3 106.9	196.4 196.4
3AS	1	110.9 111.0	193.1 193.0
	2	110.8 111.5	197.0 197.0
3BP	1	113.1 114.0	195.6 195.9
	2	116.3 116.1	195.3 195.1
3BS	1	111.6 112.1	195.0 195.1
	2	109.7 109.8	195.5 195.1
5AP	1	114.9 115.7	195.9 194.8
	2	109.5 110.2	199.5 199.6
	3	110.6 110.4	198.6 198.7
4 S	1	112.8 112.1	197.4 197.6

1950/51年度は特にサンプリングを2～3回繰返して行い、その変動もしらべた。又繰返して行つた測定値も記載する。

その結果、サンプリングが不注意に行われると、測定値にかなりのバラツキがおこり、タンク内全試料に対するな知識にカタヨリが生ずることが良く判つた。これは特に沃素価において著しい。

II. 1951/52年漁期試料の沃素価と鹸化価

Table 2. Properties of Antarctic baleen whale oil (1951/52)

Tanks	Iodine value	Saponification value
Tonan maru		
2 SC	109.4	193.4
4 SW	113.2	193.5
4 PW	106.1	193.5
5 SW	110.3	195.4
6 SW	114.0	193.5
6 PW	113.5	194.5
7 PW	111.4	194.3
10 PC	104.7	196.9
Gyokuei maru		
6 P	111.9	196.9
6 C	112.5	195.6
6 S	108.9	194.4
7 S	111.6	196.2

この年の試料は、母船図南丸及び油槽船玉栄丸のタンクから採取したものである。

Ⅲ. 1952/53年漁期試料の性状

Table 3. Properties of Antarctic baleen whale oil (1952/53)

Tanks	Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value
	Red	Yellow			
Gyokuei maru					
2 S	2.7	19.9	1.0	120.7	194.2
2 C	2.1	19.9	1.1	124.5	194.9
2 P	2.6	19.9	0.9	124.2	196.2
3 C	2.3	19.9	1.2	123.8	195.4
4 C	2.1	19.9	1.3	123.2	195.7
4 P	2.4	19.9	1.1	124.7	194.7
5 S	2.3	19.9	0.9	126.0	195.6
5 C	2.2	19.9	1.3	124.9	195.8
6 S	2.1	19.9	1.3	123.6	194.8
6 C	2.3	19.9	0.9	124.9	195.7
6 P	2.2	19.9	1.3	124.2	196.5
Tonan maru					
2 UP	3.8	19.9	2.2	122.8	195.3
4 SC	2.1	19.9	0.5	119.3	194.7
5 PC	2.5	19.9	1.2	126.4	195.7
6 SC	1.1	19.9	1.1	124.3	194.0
6 PC	1.7	19.9	1.1	123.4	195.7
7 SC	1.2	19.9	1.2	121.6	195.4
7 SW	1.5	19.9	1.1	118.8	194.7
7 PC	1.9	19.9	1.4	122.9	195.0
7 PW	2.0	19.9	1.1	118.4	194.6

Ⅳ. 1953/54年漁期試料の性状

Table 4. Quality and properties of Antarctic baleen whale oil (1953/54)

Tanks	Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index $n_D^{\cdot 0}$
	Red	Yellow					
Gyokuei maru							
2 P	3.8	20	0.89	107.9	194.0	1.6	1.4649
2 C	2.5	20	1.10	111.7	195.3	1.5	1.4650
2 S	3.1	20	0.73	107.9	193.9	1.8	1.4648
3 P	2.5	20	1.00	113.4	192.6	1.6	1.4652
3 C	2.5	20	0.85	112.4	194.2	1.8	1.4650
3 S	2.9	20	1.05	113.0	194.0	1.4	1.4655
4 P	2.1	20	0.96	112.3	194.5	1.9	1.4651
4 C	2.3	20	0.97	113.6	194.5	1.6	1.4651
5 C	2.5	20	0.99	113.5	196.3	1.7	1.4650
5 S	2.2	20	0.96	112.0	195.9	1.6	1.4648
6 P	2.0	20	0.90	111.7	194.0	1.4	1.4652
6 C	3.2	20	0.71	107.8	194.0	1.8	1.4650
6 S	3.3	20	0.99	114.1	194.2	1.5	1.4650
7 P	2.7	20	0.82	113.5	196.9	1.5	1.4652
7 S	2.1	20	0.79	112.1	196.2	1.5	1.4652
Tonan maru							
4 PW	5.1	30	2.38	115.8	197.3	1.5	1.4652
4 SW	3.7	30	2.30	120.5	196.4	1.5	1.4660
5 SC	4.4	30	2.14	119.2	196.8	1.6	1.4655
4 SC(1)	3.2	20	0.97	107.6	195.1	1.9	1.4648
4 SC(2)	2.9	20	0.88	107.3	194.8	1.8	1.4650
6 SC	2.9	20	1.25	109.9	196.6	1.7	1.4649
6 PC	2.1	20	1.07	114.2	194.7	1.5	1.4650
6 SW	2.2	20	1.28	117.0	195.7	1.6	1.4653

Table 4. Quality and properties of Antarctic baleen whale oil
(1954/55)

Tanks	Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
	Red	Yellow					
Tonan maru							
1 US	5.6	19.3	1.72	116.9	197.6	1.8	1.4636
4 PC	2.6	14.0	1.72	119.8	198.8	1.6	1.4647
5 PC	2.4	12.0	3.39	118.6	198.2	1.8	1.4647
6 PC	2.4	11.0	1.77	119.1	198·2	1.7	1.4642
4 PW	2.1	12.0	2.69	120.6	199.3	1.8	1.4644
5 PW	2.0	11.0	1.75	118.2	198.9	1.7	1.4642
6 PW	2.2	11.0	1.85	119.1	198.7	1.8	1.4643
7 PW	2.1	12.0	1.75	119.1	198.6	1.6	1.4642
5 SW	2.4	14.0	1.56	117.0	199.4	1.8	1.4641
6 SW	2.2	11.0	1.86	119.4	198.0	1.6	1.4639
7 SW	2.1	11.0	1.89	118.6	198.8	1.7	1.4645
6 SC	2.2	11.0	1.93	119.3	197.6	1.6	1.4647
Gyokuei maru							
2 P	2.0	12.1	1.16	119.0	195.0	1.8	1.4643
4 P	2.1	12.1	2.44	116.5	199.3	1.8	1.4640
5 P	2.5	13.0	1.42	117.8	196.3	1.4	1.4641
6 P	2.0	12.0	1.82	117.4	194.1	1.6	1.4641
7 P	2.1	13.0	1.88	117.4	196.7	1.9	1.4650
2 C	2.3	11.0	1.01	113.6	197.0	1.8	1.4639
3 C	2.1	12.0	2.14	119.6	198.3	1.6	1.4643
5 C	2.2	12.0	2.43	118.6	195.7	1.6	1.4651
6 C	2.1	13.0	2.54	119.1	197.1	1.5	1.4646
2 S	2.3	13.0	1.16	119.7	198.0	1.9	1.4653
3 S	2.3	13.0	2.42	118.2	196.6	1.6	1.4642
4 S	2.3	12.1	2.35	117.8	195.8	1.7	1.4646
5 S	2.4	13.0	1.82	118.3	197.1	1.4	1.4651
6 S	2.1	11.0	1.72	118.5	195.1	1.3	1.4652
7 S	2.2	13.0	1.86	117.2	198.0	1.5	1.4641
Jiyo maru							
2 P	2.1	11.0	1.00	108.3	197.9	2.1	1.4632
5 P	2.2	13.1	0.91	109.4	198.4	2.8	1.4636
5 S	2.0	12.1	0.92	110.8	195.1	2.1	1.4632

VI. 1955/59年漁期試料の性状

Table 5. Quality and properties of Antarctic baleen whale oil (1955/56)

Tanks	Colour		Acid value	Iodine valne	Saponifcation value	Refractive index n_D^{40}
	Red	Yellow				
Tonan maru						
4 SC	0.8	4.1	1.04	117.2	196.4	1.4659
4 SW	0.8	5.1	0.83	117.7	199.4	1.4656
4 PW	0.8	5.1	0.91	116.0	197.0	1.4652
5 SC	0.5	5.2	0.94	116.9	198.3	1.4657
5 SW	1.0	7.0	0.75	119.9	198.9	1.4659
5 PC	0.9	4.3	0.83	116.3	195.4	1.4653
5 PW	0.9	4.6	0.78	117.0	197.0	1.4657
6 SC	0.9	5.2	1.07	115.1	198.3	1.4654
6 SW	0.9	4.8	0.91	117.5	197.3	1.4657
6 PC	0.8	4.6	1.15	119.8	196.6	1.4657
6 PW	0.7	4.7	0.83	115.6	198.9	1.4657
7 SC	0.8	6.4	0.97	116.6	199.3	1.4655
7 SW	0.8	5.1	0.99	119.2	198.3	1.4659
7 PC	0.9	4.6	1.07	116.9	201.4	1.4656
7 PW	0.7	2.9	1.02	119.3	195.6	1.4658
8 SC	0.8	4.7	1.21	118.1	200.0	1.4657
1 US	1.0	8.4	(5.20)	114.5	198.0	1.4650 (2nd class)

考　　察

以上の多数の分析値は、一応南氷洋才4海区ながす鯨油の性状の全貌を示すものである。その中、特に興味深いのは沃素価の逐年変化である。年次別に沃素価測定値の度数分布を図で示すと才1図に示すようになる。すなわち、才4(1949/50),5 (1950/51),6(1951/52)次の沃素価は余り変化がなかつたが、才7次(1952/53) に突然上昇した。正直に言えば、才7次の沃素価が余り高いので、5, 6次の試料の沃素価、鹸化価も測つてみたのである。

その後の試料、才8, 9, 10次のものについて測定した結果と比較しても、才7次の南氷洋ながす鯨油の沃素価は、異常に高かつたことが判る。

J. Lund[3] によれば、我々の操業する才5海区（ロス海区）と才4海区の鯨油の沃素価は、従前 (1930～35年平均) 106, 108で、才2,3海区の沃素価の平均 (112～117)、最高130に比して特に低かつた。又外山[2] によれば、1935/36年度のながす鯨油の沃素価は、103.0～124.1で、試料平均は114.5である。筆者等が

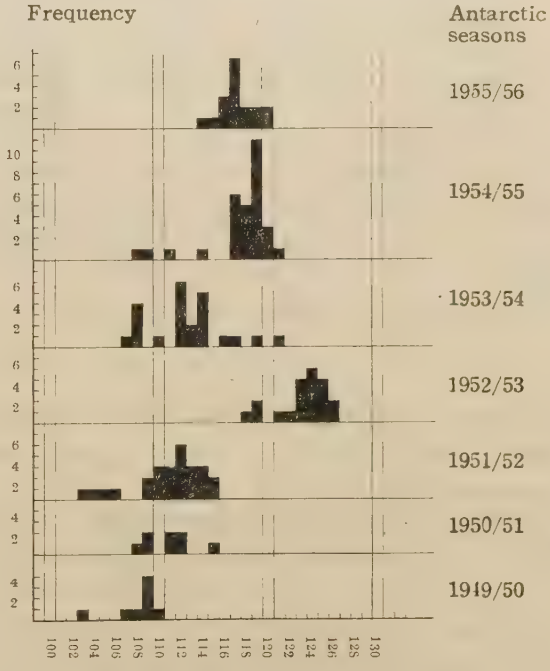


Fig. 1. Frequency distribution of Iodine value of Antarctic baleen whale oil

4,5,6次の試料から得た沃素価はむしろLundに近く、外山の結果は4,5,6次と7次の両方を包含している。又Lund[4]は近年の各海区のながす鯨油の沃素価を測定し次のように報告している。

(1) 才5（ロス海）区のものの沃素価は従来（1950/51まで）、著しく低いのが特長であつたが、1951/52年漁期には急に沃素価が高く（125）なり、才2,3海区と等しく、才4海区をこえている。

(2) 沃素価は各海区共、近年増加の傾向にあることを指摘している。

同時に1950/51年漁期中にロス海区において、無作為的に採取した試料の沃素価は107～116であつたと述べている。僅か一年間にロス海区のながす鯨油の沃素価が、このように増加したことに対して同氏は、次のような原因を想定している。

(1) 海流あるいは、餌料の状態の変化のために禁漁区の鯨が入つてきた。

(2) 鯨の資源が衰退している所に、餌料の状態の異常が拍車をかけて、資源の性質が一変した。

(3) 又1BWU（白長須換算単位）あたりの鯨油生産高が、近年増加していることに関係があるかも知れない。

(4) 各年令群の鯨の回遊が分散した。

等である。

我々は一年遅れて、同氏と同様な経験をしたわけである。

その後才8次（1953/54）の沃素価は才6次（1951/52）に近く、才9次は才7次と才8次の中間であり、才10次（禁漁区が開放された）も9次と同様であることを認めたわけである。

以上の結果を整理してみると、才6表に示す通りである。

Table 6. Measures of iodine value of Antarctic baleen whale oil

Antactic seasons	Size of sample	Average	Maximum	Minimum	Range	Standard deviation
1949/50	8	107.9	109.6	102.6	7.0	2.26
1950/51	8	110.2	116.2	102.4	13.8	3.48
1951/52	24	109.5	114.0	99.0	15.0	2.78
1952/53	20	123.1	126.4	118.4	8.0	2.27
1953/54	23	112.5	112.5	107.3	13.2	3.54
1954/55	30	117.4	117.4	108.3	12.3	8.73
1955/56	17	117.4	117.4	114.5	5.4	2.03

このような現象が僅か、一年に限つておこり、しかもその後の年次平均値の移動が従来に比して大きいことは興味深いことである。その原因を資源や餌料や回遊と結びつけて考察することは難しいが、近年西経漁場が開拓されつゝあること、Lundの報告に一年ズレていること等と共に、生物学的知見が集積されゝば解明されるかも知れない。

一方鹸化価にはこのような変化は見られず、全体のバラツキも極めて少なかつた。

要　　約

南氷洋産ながす鯨油の性状を1950/51年漁期から、1955/56年漁期にわたつてしらべた。

鹸化価には殆んど変化がないにもかゝわらず、沃素価は1952/53年度は突然上昇し、其後はやゝ低下したが、平均値の移動は従前になく大きい。

その原因は化学的及び生物学的見地から、解明されるべきであるが興味ある問題ではなかろうか。

文　　献

1) 外山修之・宇於崎格太郎：工化，40，982（1937）

2) 上野誠一・岩井正昌：工化，41，599（1938）

3) J. Lund：Oil & Soap，13，148（1936）

4) J. Lund：Hvalfangst-Tidende，41，426（1952）

5) 大倉俊一・森　幹男・永田光男・山田茂英：日本水産株式会社研究所報告，5，35，（1952）

鯨油の品質の研究（才25報）

——長須鯨（南氷洋産）の脂皮の含油量と沃素価——

大倉俊一・田口吉彦・永田光男

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXV)

——Oil content of Antarctic fin whale blubbers and iodine value of blubber oils——

Shunichi Okura, Yoshihiko Taguchi and Mitsuo Nagata

Oil content of Antarctic fin whale (*Balaenoptera physalus*) blubber, sampled from the 3 settled positions (reference, figure 1) were determined respectively in seasons of 1948/49, 1949/50 and 1950/51 in the factory ship laboratory.

1) Result of general analysis was shown in table 2.
2) The statistical measures on the oil content of blubbers obtained from the 3 positions were shown in table 3.
3) Iodine Value of thus obtaiued blubber oils were also examined in the land laboratory the results was shown in table 4.

Writers considered as follows from the obtained results:

1) Varisnce of blubber oil content was significant between indivisual whale bodies and also between sampling positions.
2) Oil content of blubbers seemed to increase together with the progress of fishing season.
3) Other sources of variance of oil content (sex, existence of foetus, apparent fatness and body length etc.) were not significant in this experiment.
4) Oil content and its variance of ventral grooves were very small, probably the oil of ventral grooves is not the depot fat.
5) Iodine value of blubber oils obtained above-mentioned experiment agreed with the iodine value of whale oil produced in the factory ship.
6) Passable variance of iodine value was also found between indivisual whale bodies and between sampling positions.

前　　書

南氷洋捕鯨の最大の目的は鯨油の生産であつて、採油原料となる主なものは、脂皮、骨、舌、内臓、赤肉脂肪等である。

脂皮が採油原料として重要視される点は、

1. 採油が容易で、
2. 脂皮油は品質が良く、
3. 採油量も多いことである。

従来、橋立丸事業部が鯨体の重量測定を行つた結果からみると、長須鯨（*Balaenoptera physalus*）の場合その総重量40～50tonの中、脂皮は4～10tonを占めている。又白長須鯨（*Ballaenoptera musculus*）では、その総重量70～90tonの中、脂皮は20～28tonを占めている。一頭当りの採油量は、長須鯨で9～10ton, 白長須鯨で17～21tonであるから、南氷洋鯨油の大半は脂皮から得られるものである。

脂皮の含油量に関する研究は従来全く列がなかつたわけではなく、上野[1]の著書にも引用されているように、日新丸研究員竹内氏が1937/38年度漁期に多数のデータを得ている。山田[2]も又長須鯨、白長須鯨、抹香鯨、ざとう鯨の脂皮の各層位における含油量を測定している。

又渡辺、鈴木[3]も日本近海で捕獲された、長須鯨、いわし鯨の各部位から得た脂皮の分析を行つており、更に

新井、酒井等[4]も南氷洋産長須鯨、白長須鯨の脂皮を、栄養学的な見地から詳しく分析している。

著者等は、脂皮1tonは大体どれ位の鯨油を含有するものであるか、又鯨体や漁期によつて、一定部位から採取した脂皮の含油量の変動がどの程度のものであるか等を知ろうとして次のような実験を行つた。

同時にこのようにして得られた脂皮油の沃素価も、帰港後測定した。何かの参考になればと考え、素朴なデータではあるが次に報告する。

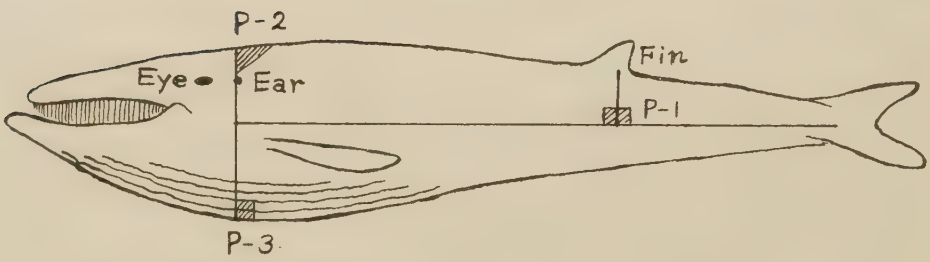
実験と結果

実験は母船橋立丸に設けた実験室で、現地で行われた。

試料の採取： 一鯨体から、背皮（P—1）、頭皮（P—2）、畝（P—3）の三試料を一定の位置において採取した。（第1図）

P—1，P—2は生物調査で脂皮の厚さを測る部位である。

Fig. 1. Sampling position
P—1 ; Pectoral blubber
P—2 ; Head blubber
P—3 ; Ventral grooves



試料を採取した鯨体に関する記載は第1表に示す。

Table 1. Descriptions on sampled fin whales

Date of catch	Sex	Body length (feet)	Fatness	Foetus	Thickness of blnbber (cm) P 1	P-2	Process number	Antarctic season
Dec. 30	Male	70	Lean	—	8	7	67	
Jan. 5	Male	70	Lean	—	7	7	97	
Feb. 4	Female	68	Lean	None	5	5	329	1948/49
〃 21	Male	65	Normal	—	9	7	470	
Mar. 11	Female	71	Lean	None	9	8	619	
〃 14	Female	68	Staut	Found	10	9	648	
Dec. 23	Male	58	Normal	—	5.5	6.5	24	
Jan. 2	Female	73	Normal	Found	9.5	10.0	111	
〃 3	Female	66	Lean	None	7.0	6.0	116	
〃 10	Male	66	Normal	—	6.5	7.0	169	
〃 13	Male	66	Normal	—	6.0	6.5	196	
〃 18	Male	67	Normal	—	8.0	7.0	259	
〃 18	Female	70	Normal	Found	8.0	7.0	270	
〃 22	Male	70	Lean	—	6.5	6.0	318	
〃 23	Female	77	Normal	Found	7.5	7.0	333	
〃 24	Male	65	Normal	—	6.5	7.0	337	
〃 26	Male	65	Staut	—	6.5	7.0	371	1949/50
〃 28	Female	69	Normal	Found	7.0	7.0	406	
〃 29	Female	73	Normal	Found	8.0	9.0	421	
〃 30	Female	71	Normal	None	9.0	8.5	435	
Feb. 2	Female	69	Normal	None	7.5	8.5	470	
〃 5	Male	65	Lean	—	6.0	7.0	524	
〃 9	Male	65	Normal	—	7.0	7.0	615	
〃 10	Female	70	Normal	None	7.0	8.5	631	
〃 16	Female	67	Normal	Found	10.5	8.0	697	
〃 17	Male	67	Normal	Found	9.5	7.0	706	
〃 22	Male	65	Lean	—	6.5	6.5	779	
〃 23	Male	66	Normal	—	8.0	7.0	802	
〃 27	Female	72	Normal	None	10.0	8.0	845	
Jan. 6	Female	75	Normal	Found	8.5	(9.0)	295	
〃 15	Male	65	Normal	—	8.0	(7.0)	338	
〃 20	Male	76	Staut	—	9.0	(14.0)	408	
〃 20	Male	71	Normal	—	7.0	(6.0)	409	
〃 22	Male	67	Lean	—	5.0	(6.0)	417	
〃 24	Male	65	Normal	—	5.0	(7.0)	428	
〃 26	Male	67	Staut	—	9.0	—	445	1950/51
〃 28	Female	69	Normal	None	7.0	—	473	
〃 30	Male	71	Normal	—	7.5	(7.0)	495	
Feb. 1	Female	74	Staut	Found	9.0	—	544	
〃 8	Male	67	Normal	—	7.5	(7.0)	623	
〃 13	Male	66	Normal	—	8.5	—	680	
〃 15	Male	62	Lean	—	5.5	—	689	

分析の方法： 船の動揺の為、化学天秤は使えない。（パックアイス内では、好天気の時調剤天秤は使用できるが、十日に一度は暴風がやつて来る、マグネットを利用した迅速天秤も使つてみたが、うまくゆかない。）そ

こで我々はなるべく大量の試料を用いることを原則として、もつぱら上皿天秤にたよることにした。

採取した脂皮の大塊から、約300grの試料片を表皮に直角な立方体の形で切り取り、細切してビーカーに入れ、100～105°Cにおいて乾燥し蒸発減量を測定した。溶出した油の上澄は静かに傾瀉して、その量を別に秤量した。残った部分は乳鉢で、よくすりつぶし約30grをとつて、ソックスレー脂肪抽出器にかけて粗脂肪を定量した。これと傾瀉した油分とを合せたものが、粗脂肪の含有量である。すりつぶした試料は同時に約10grを大型秤量管にとり、更に蒸発減量を測定した。これと、前の蒸発減量とから水分含有量を計算した。残りは固形物として表わした。

実験の結果：　含油量測定の結果は第2表に示す。

Table 2. Oil content of fin whale blubbers

Process no.	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
67	P-1	24	63	13	
	P-2	30	55	15	
	P-3	57	20	23	
97	P-1	32	51	17	
	P-2	36	48	16	
	P-3	49	25	26	
329	P-1	32	57	11	
	P-2	39	46	15	1948/49
	P-3	55	23	22	
470	P-1	17	76	7	
	P-2	24	63	13	
	P-3	55	23	22	
619	P-1	24	62	14	
	P-2	37	49	14	
	P-3	49	28	23	
648	P-1	15	77	8	
	P-2	20	69	11	
	P-3	54	24	22	
24	P-1	30	57	13	
	P-2	39	43	18	
	P-3	—	—	—	
111	P-1	16	70	14	
	P-2	29	58	13	
	P-3	59	23	18	
116	P-1	24	66	10	
	P-2	29	56	15	
	P-3	60	19	21	
169	P-1	24	66	10	
	P-2	32	55	13	
	P-3	54	17	29	1949/50
196	P-1	20	55	25	
	P-2	32	51	17	
	P-3	55	23	22	
259	P-1	28	60	12	
	P-2	31	54	15	
	P-3	55	24	21	
270	P-1	18	73	9	
	P-2	29	58	13	
	P-3	56	23	21	
	P-4	22	68	10	
	P-5	19	72	9	
	P-6	18	74	8	
313	P-1	21	68	11	
	P-2	39	47	14	
	P-3	59	21	20	

Continued

Process no.	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
333	P-1	28	63	9	
	P-2	34	54	12	
	P-3	59	18	23	
337	P-1	29	60	11	
	P-2	37	49	14	
	P-3	55	23	22	
371	P-1	22	60	18	
	P-2	33	48	19	
	P-3	62	15	23	
406	P-1	32	56	12	
	P-2	38	48	14	
	P-3	63	14	23	
421	P-1	18	73	9	
	P-2	26	63	11	
	P-3	56	24	20	
435	P-1	24	67	9	
	P-2	34	55	11	
	P-3	55	24	21	
470	P-1	19	71	10	1949/50
	P-2	29	16	11	
	P-3	61	60	23	
	(P-4)	18	71	11	
524	P-1	26	63	11	
	P-2	28	60	12	
	P-3	58	22	20	
615	P-1	23	67	9	
	P-2	30	57	13	
	P-3	57	21	22	
631	P-1	27	63	10	
	P-2	30	54	16	
	P-3	57	21	22	
697	P-1	24	66	10	
	P-2	27	61	12	
	P-3	60	18	22	
706	P-1	26	62	12	
	P-2	55	51	14	
	P-3	56	22	22	
779	P-1	22	69	9	
	P-2	30	57	13	
	P-3	50	29	21	
802	P-1	29	60	11	
	P-2	33	54	13	
	P-3	58	25	17	
845	P-1	25	66	9	
	P-2	31	56	13	
	P-3	61	19	20	

Continued

Process no.	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
295	P-1	23	65	12	
	P-2	27	57	16	
	P-3	54	23	23	
387	P-1	29	57	14	
	P-2	37	51	12	
	P-3	52	28	20	
408	P-1	24	63	13	
	P-2	20	61	19	
	P-3	45	25	30	
409	P-1	25	65	10	
	P-2	33	51	16	1950/51
	P-3	57	22	21	
417	P-1	27	62	11	
	P-2	35	50	15	
	P-3	62	16	22	
428	P-1	29	61	10	
	P-2	35	50	15	
	P-3	60	19	21	
445	P-1	28	60	12	
	P-2	33	53	14	
	P-3	59	19	22	

Continued

Process no.	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
473	P-1	20	70	10	
	P-2	28	61	11	
	P-3	59	18	23	
495	P-1	26	62	12	
	P-2	30	60	10	
	P-3	—	—	—	
544	P-1	20	69	11	
	P-2	29	59	12	1950/51
	P-3	59	19	22	
623	P-1	24	66	10	
	P-2	31	55	14	
	P-3	54	24	22	
680	P-1	18	73	9	
	P-2	27	61	12	
	P-3	57	21	22	
689	P-1	26	65	9	
	P-2	33	53	14	
	P-3	61	18	21	

又1949/50年度の含油量測定に際して得られた脂皮油を、内地に持ち帰り、骨炭精製後沃素価を測定した結果を才3表に示す。

この場合も暴風や事故の為、輸送中に試料を破損し、欠測値を生じたが、一応記載しておく。

Table 3. Iodine value of fin whale blubber oil

Process no.	Sex	Body length (feet)	Fattness	Thickness of blubber (cm)		Iodine value of blubber oil			Date of catch	
				P-1	P-2	P-1	P 2	P-3		
24	Male	58	Normal	5.5	6.5	98	99	—	Dec.	23
111	Female	73	Normal	9.5	10.0	127	121	103	Jan.	2
116	Female	66	Lean	7.0	6.0	92	90	97	Jan.	3
169	Male	66	Normal	6.5	7.0	89	91	90	Jan.	10
196	Male	66	Normal	6.0	6.5	94	108	89	Jan.	13
259	Male	67	Normal	8.0	7.0	107	97	101	Jan.	18
333	Female	77	Normal	7.5	7.0	109	99	102	Jan.	23
371	Male	65	Staut	6.5	7.0	120	118	96	Jan.	26
406	Female	69	Normal	7.0	7.0	108	108	107	Jan.	28
421	Female	73	Normal	8.0	9.0	114	107	107	Jan.	29
470	Female	69	Normal	7.5	8.5	114	118	113	Feb.	2
615	Male	65	Normal	7.0	7.0	106	104	113	Feb.	3
631	Female	70	Normal	7.5	8.5	111	112	—	Feb.	10
697	Female	67	Normal	10.5	8.0	113	113	95	Feb.	16
706	Male	67	Normal	9.5	7.0	90	99	92	Feb.	17
779	Male	65	Lean	6.5	6.5	111	108	112	Feb.	22
802	Male	66	Normal	8.0	7.0	94	95	96	Feb.	23
845	Female	72	Normal	10.0	8.0	109	101	104	Feb.	27

Table 4. Iodine value of a fin whale* blubber (sampled from settled positions) oils

Sample no.	Sampling position	Thickness of blubber (cm)	Iodine value
I	P-2	11.7	100
II	Center of I and III	9.5	101
III	Center of I and V	10.7	95
IV	Center of III and V	12.2	98
V	P-1	11.4	102
VI	P-3	9.5	94

* Process no. 270 (1949/50)

考　　察

1. 長須鯨の一定部位から採取した脂皮の含油量測定の結果を整理して、その大要を第5表のように示す。

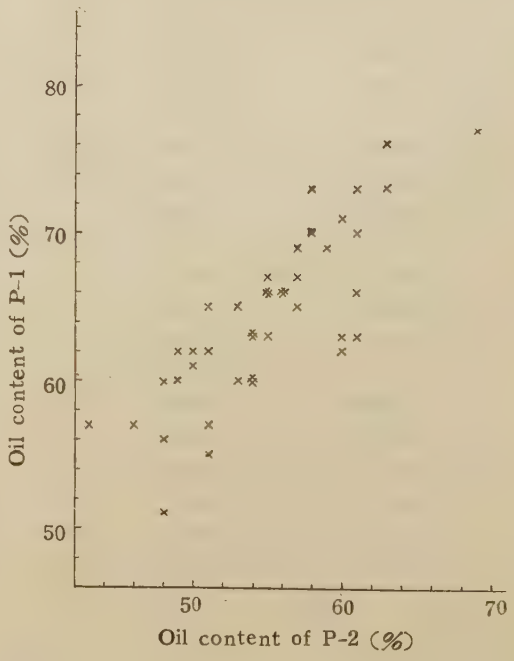
Table 5. Measures of oil content of fin whale blubbers (%)

Sex	Male			Female		
Position	P-1	P-2	P-3	P-1	P-2	P-3
Maximum	76	63	29	77	69	28
Minimum	51	47	15	56	46	14
Mean	63.0	53.5	21.9	66.5	56.4	21.0
Unbiased estimate (U^2)	28.96	24.26	12.57	32.77	35.38	12.75
Reliance Limit ($1-\alpha=0.95$)	63.0 ± 2.2	53.5 ± 2.0	21.9 ± 1.5	66.5 ± 2.9	56.4 ± 3.1	21.0 ± 1.8
Size of Samples	25	25	23	17	17	17

2. 平均値を見るとメスの方が見掛上は幾分含油量が多いようである。しかし我々の得た結果だけからでは、両者の間に差があるとは言えない。胎児を有するものは特に脂皮も厚く、含油量も多いようであるが必ずしもそうでない場合も見られた。
3. 性別の差はないものとして、P-1とP-2の含油量の関係を図に表わしてみると、第2図のようになる。

かなり密接な関係が見られる。又実際には更に相関の程度は高いものと考えられる。何故ならば、P-2は鯨体を引上げる時の状態によつて、正確に背部正中線と頭部截割線の交点からサンプリングすることが必ずしも可能ではないからである。そして脂皮はその交点附近が最も厚く、腹側部に移行するにつれて薄くなつている。しかし、この相関々係が有意であると言うことから脂皮においては一定部位の含油量の多いものは、他の部位においても含油量が多

Fig. 2. Relation between oil content of P-1 and P-2



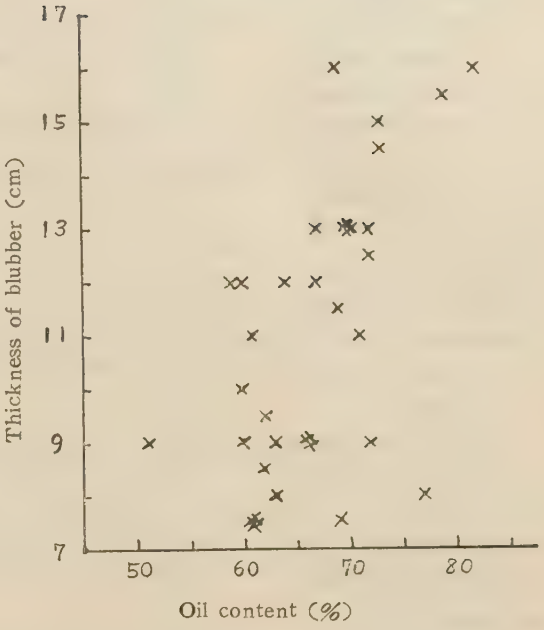
いと言い得るであろう。

4. 生物調査で脂皮の厚さを測つているのは、その厚さと含油量の間に密接な相関々係があると考えている為であろう。第1表に示した脂皮の厚さは生物調査員が測定し公表された数値である。但し1948/49年度はmm単位四捨五入、1949/50年度はmm単位は二捨三入、七捨八入で0.5mmまで測定され、1950/51年度はP-2の厚さは測定されず、記載した数値は、一部筆者等が試料について測定したものである。

サンプリングに際して、最も誤りをおかすことが少いと思われるP-1について、脂皮の厚さと含油量の関係を図示してみると第3図のようになる。

脂皮の厚さだけから含油量を推定するには、かなりの危険があると考えるべきである。又、第2図におけるP-1, P-2の相関々係のバラツキも、単にサンプリングの位置による脂皮の厚さの変動だけが原因ではないようである。

Fig. 3. Relation between oil content and the thickness of blubber (P-1)



5. 漁期を適当に区切つて、P-1, P-2の含油量の平均値をプロットしてみると、第6表、第4図のようになる。

Table 6. Relation between fishing season and oil content of fin whale blubbers

Fishing season	Dec. 23～Jan. 13		Jan. 14～Jan. 23		Jan. 24～Jan. 30		Feb. 1～Feb. 15		Feb. 16～Mar. 14	
Sampling position	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2
Oil content of fin whale blubbers	63	55	60	54	60	49	57	46	76	63
	51	48	73	58	60	48	71	60	62	49
	57	43	68	47	56	48	63	60	77	69
	70	58	63	54	73	63	67	57	66	61
	66	55	57	51	67	55	63	54	62	51
	55	51	63	61	61	50	69	59	69	57
	66	56	65	51	60	53	66	55	60	54
	65	57	62	50	70	61	73	61	66	56
	—	—	—	—	62	60	65	53	—	—
Mean	61.6	52.9	63.9	53.3	63.2	54.1	66.0	56.1	67.3	57.5
Size of sample	8	8	8	8	9	9	9	9	8	8

一見すると、漁期が進むにつれて脂皮の含油量は、P-1においてもP-2においても、次第に増加しているようであるが、この実験で得られた結果だけからは確率的な裏付けをもつて、その様なことを言いきることはできなかつた。しかし、含油量は漁期と共に増加していると考えるのが当然であろう。

6. 体長による含油量の差も此の実験の結果からは認められなかつた。

6. 1949/50年度内の含油量測定の際得られた脂皮油の試料を内地に持帰り、活性炭で精製を行つた後、沃素価を測定した。P-1の平均沃素価は106, P-2の平均沃素価は105, P-3の平均沃素価は101であつた。これは同年度タンク別試料（白長須鯨油を含む）の沃素価の試料平均107と殆んどちがつていない。但しP-3は採油せずに食用とするから、製品の沃素価には全く影響しない。

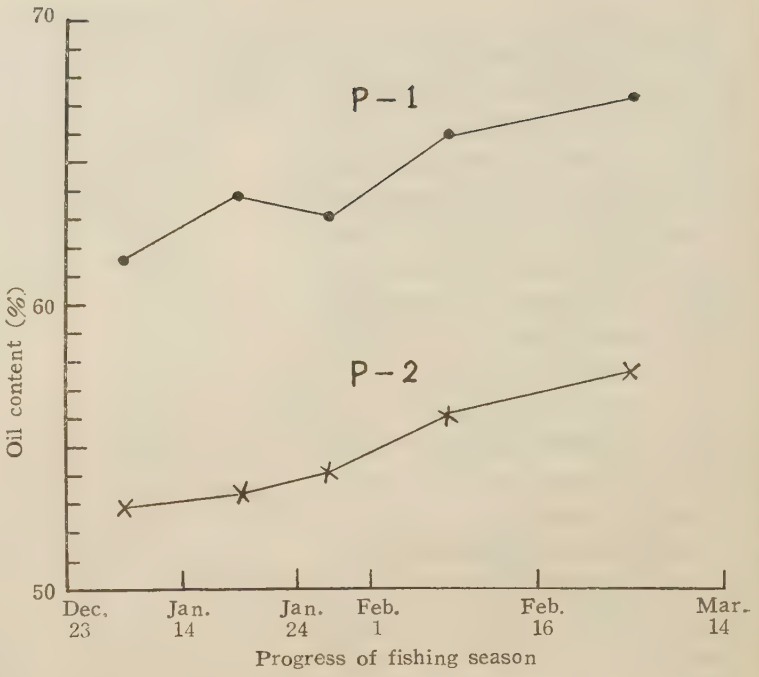


Fig. 4. Progress of fishing season and increase of blubber oil content

従つて我々の実験方法でも、脂皮油は余り酸化、重合しなかつたらしいと言うことが考えられる。してみると脂皮油の沃素価は個体差によつて、大きく支配されているらしいことが先ず推測される。部位による差も考えられるが、同一鯨体でも部位によつて沃素価が著しく違うもの、又余り差のないもの等が認められる。試料油調製時の酸化、重合が全く起らなかつたと断言することはできないから、これらの点についての考察は今後の研究を要する課題であろう。

要　　約

1948/49, 1949/50, 1950/51年の3漁期にわたつて、長須鯨の一定部位から採取した脂皮の含油量を、現地で測定した結果を一応統計的に整理してみた。

P-1, P-2における含油量は個体差が非常に大きかつた。性別、胎児の有無、体長及び漁期による差は、この実験だけからでは認められなかつた。しかし、体長は別としても、それ以外の要因による差を否定するわけには行かないであろうと考えている。但しP-3の含油量やバラツキが共に小さいことは注意すべきで、この部分では脂肪の蓄積が行われないと考えて良いのではなかろうか。

要するに、この実験においては、南氷洋で捕獲された長須鯨の一定部位から採取した脂皮の含油量の平均やバラツキを推定し得たに止まり、しかもその変動がなり大きいにもかゝわらず、変動の要因をはつきりつかむことができなかつたわけである。

文　　献

1) 上野誠一：油脂工業，才一巻，P. 329 (1943)
2) 山田紀作：日水産，13, 12 (1948)
3) 渡辺弘毅，鈴木康策：日水産，15, 741 (1950)
4) 新井養老・酒井　檄・武田正作・塚越やす：南氷洋冷凍鯨肉に関する研究報告（1949～50年度）

鯨油の品質の研究（才26報）

——白長須鯨（南氷洋）産の脂皮の含油量と沃素価——

大倉俊一・永田光男・中山健三

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXVI)

——Oil content of Antarctic blue whale blubbers and iodine value of blubber oils——

Shunichi Okura, Mitsuo Nagata and Kenzo Nakayama

Oil content of Antarctic blue whale (*Balaenoptera musculs*) blubbers, sampled from the 3 settled positions was also determined in seasons of 1948/49, 1949/50 and 1950/51 in the factory ship laboratory, respectively.

Results obtained were as follows :

1) Result of general analysis was shown in table 2.
2) The statistical measures on the oil content of blubbers obtained from the 3 settled positions were shown in table 3.
3) Iodine value of blubber oils obtained by above stated experiment was also determined in the land laboratory after charcoal purification, the result was shown in table 4.

Similar consideration with the previous report (XXV) was performed, and the identical conclusion wasobtained.

前　　書

前報にひきつゞき南氷洋産白長須鯨（*Balaenoptera musculus*）の脂皮の含油量と、その一部の試料の沃素価を測定した結果を報告することにする。

実驗及び結果

試料の採取部位、分析の方法は前報と全く同じである。

試料を採取した鯨体に関する記載は、才1表に示す通りである。

実驗は、1948/49, 1949/50, 1950/51 年度南氷洋漁期に、橋立丸実驗室で行われた。分析の結果は才2表に示した。暴風の際における船の動揺の為、分析中の試料を破損して一部の欠測値を出した。又誠に素朴ではあるが、この様なデータが少いので、記録に止める意味で此処に報告する。

Table 1. Descriptions on sampled blue whales

Date of catch	Sex	Body length (feet)	Fatness	Foetus	Thickness of blubber (cm) P-1	P-2	Process number	Antarctic season
Dec. 29	Male	77	Lean	—	11	9	63	
Jan. 8	Female	77	Lean	None	8	7	108	
Jan. 10	Male	81	Normal	—	12	11	129	
Jan. 15	Male	82	Normal	—	12	11	171	1948/49
Jan. 23	Female	83	Staut	Found	16	15	227	
Feb. 16	Male	77	Normal	—	8	8	447	
Mar. 2	Female	87	Staut	None	13	12	574	
Dec. 26	Female	90	Lean	None	9.0	7.0	74	
Dec. 29	Male	78	Normal	—	9.0	10.0	99	
Dec. 30	Female	84	Normal	Found	11.0	10.0	101	
Dec. 30	Male	77	Normal	—	9.0	9.5	102	
Jan. 3	Male	75	Normal	—	11.5	10.5	121	
Jan. 6	Male	78	Lean	—	7.5	7.0	135	
Jan. 8	Female	82	Lean	None	9.0	10.0	136	
Jan. 8	Female	79	Lean	None	9.0	8.0	137	
Jan. 15	Male	77	Normal	—	—	—	222	
Jan. 21	Female	81	Staut	Found	14.0	12.0	302	
Jan. 27	Male	82	Normal	—	13.0	13.5	383	
Jan. 30	Male	76	Normal	—	9.5	9.0	446	1949/50
Feb. 4	Male	82	Normal	—	12.0	13.0	504	
Feb. 4	Male	82	Staut	—	14.5	14.0	540	
Feb. 8	Male	75	Lean	—	8.5	8.0	591	
Feb. 11	Male	78	Staut	—	12.5	12.5	646	
Feb. 12	Male	81	Normal	—	12.0	11.5	659	
Feb. 14	Female	83	Staut	Found	15.0	14.0	675	
Feb. 14	Female	81	Staut	Found	16.0	14.5	676	
Feb. 19	Female	74	Lean	None	9.0	9.0	734	
Feb. 21	Female	85	Staut	Found	15.5	14.0	762	
Feb. 24	Male	80	Normal	—	13.0	11.5	812	
Feb. 25	Male	81	Normal	—	13.0	9.0	826	
Feb. 26	Male	75	Normal	—	7.5	8.0	832	
Feb. 27	Mele	76	Normal	—	11.0	9.0	840	
Mar. 2	Male	82	Staut	—	14 5	15.0	874	
Jan. 22	Female	82	Lean	None	10.0	—	423	
Jan. 30	Male	82	Normal	—	9.5	—	490	1950/51

Table 2. Oil content of blue whale blubbers

P-1, Lateral blubber
P-2, Head blubber
P-3, Ventral grooves

Process number	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
63	P-1	22	61	17	
	P-2	29	53	18	
	P-3	53	20	27	
108	P-1	28	63	9	
	P-2	36	51	13	
	P-3	52	30	18	
129	P-1	17	59	24	
	P-2	28	47	25	
	P-3	56	20	24	
171	P-1	27	60	13	
	P-2	33	52	15	1948/49
	P-3	50	25	25	
227	P-1	21	69	10	
	P-2	32	57	11	
	P-3	55	21	24	
447	P-1	16	77	7	
	P-2	24	63	13	
	P-3	54	26	20	
574	P-1	23	67	10	
	P-2	29	60	11	
	P-3	57	21	22	
74	P-1	35	51	14	
	P-2	39	44	17	
	P-3	52	25	23	
99	P-1	28	63	9	
	P-2	36	51	13	
	P-3	52	30	18	
101	P-1	21	71	8	
	P-2	25	65	10	
	P-3	53	28	19	
102	P-1	26	60	14	
	P-2	32	52	16	
	P-3	59	20	21	
121	P-1	22	69	9	
	P-2	27	62	11	
	P-3	56	23	21	
135	P-1	30	61	9	
	P-2	31	55	14	1949/50
	P-3	52	23	25	
136	P-1	24	66	10	
	P-2	24	66	10	
	P-3	43	33	24	
137	P-1	24	66	10	
	P-2	32	55	13	
	P-3	54	19	27	
222	P-1	28	61	11	
	P-2	33	54	13	
	P-3	60	17	23	
302	P-1	14	80	6	
	P-2	24	67	9	
	P-3	42	29	29	
383	P-1	19	70	11	
	P-2	29	59	12	
	P-3	61	19	20	

Continued

Process number	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Antarctic season
446	P-1	28	62	10	
	P-2	36	50	14	
	P-3	61	18	21	
504	P-1	17	67	16	
	P-2	30	58	12	
	P-3	56	23	21	
540	P-1	19	73	8	
	P-2	27	62	11	
	P-3	56	23	21	
591	P-1	27	62	11	
	P-2	35	50	15	
	P-3	59	23	18	
646	P-1	21	72	7	
	P-2	22	65	13	
	P-3	44	31	25	
659	P-1	26	64	10	
	P-2	33	52	15	
	P-3	60	18	22	
675	P 1	19	73	8	
	P-2	30	59	11	
	P-3	55	25	20	
676	P-1	10	82	8	
	P-2	20	70	10	1949/50
	P-3	49	31	20	
734	P-1	18	72	10	
	P-2	29	58	13	
	P-3	58	21	21	
762	P-1	15	79	6	
	P-2	24	66	10	
	P-3	53	26	21	
812	P-1	18	70	12	
	P-2	25	64	11	
	P-3	47	33	20	
826	P-1	20	72	8	
	P-2	29	58	13	
	P-3	57	24	19	
832	P-1	23	69	8	
	P-2	31	57	12	
	P-3	61	19	20	
840	P-1	18	74	8	
	P-2	29	59	12	
	P-3	57	23	20	
874	P-1	—	—	—	
	P-2	30	58	12	
	P-3	55	23	22	
423	P-1	28	60	12	
	P-2	37	47	16	
	P-3	61	16	23	
490	P-1	21	70	9	1950/51
	P-2	26	63	11	
	P-3	59	19	22	

又1949/50年度の含油量測定に際して得られた脂皮油を内地に持ち帰り、骨炭精製後沃素価をWijs法で測定した結果は才3表に示す通りであつた。

Table 3. Iodine value of blue whale blubber oil

Process number	Sex	Body length (feet)	Fatness	Thickness of blubber (cm)		Iodine value of blubber oil			Date of catch
				P-1	P-2	P-1	P-2	P-3	
97	Male	78	Normal	9.0	10.0	104	101	115	Dec. 29
101	Female	84	Normal	11.0	10.0	111	99	101	Dec. 30
121	Male	75	Normal	11.5	10.5	108	108	89	Jan. 3
136	Female	82	Staut	9.0	10.0	94	108	89	Jan. 8
137	Female	79	Lean	9.0	8.0	101	108	87	Jan. 8
302	Female	81	Staut	14.0	12.0	120	112	108	Jan. 21
383	Male	82	Normal	13.0	13.5	107	108	109	Jan. 27
504	Male	82	Normal	12.0	13.0	116	121	106	Feb. 4
540	Male	82	Staut	14.5	14.0	98	117	97	Feb. 4
591	Male	75	Lean	8.5	8.0	104	110	95	Feb. 8
634	Female	83	Staut	14.0	14.0	113	125	—	Feb. 10
646	Male	78	Staut	12.5	12.5	105	124	101	Feb. 11
659	Male	81	Normal	12.0	11.5	107	113	102	Feb. 12
675	Female	83	Staut	15.0	14.0	120	118	108	Feb. 14
676	Female	81	Staut	16.0	14.5	—	124	106	Feb. 14
762	Female	85	Staut	15.5	14.0	120	127	101	Feb. 21
808	Male	78	Normal	9.0	10.0	112	116	—	Feb. 23
826	Male	81	Normal	13.0	9.0	100	105	109	Feb. 25
832	Male	75	Normal	7.5	8.0	111	116	106	Feb. 26
840	Male	76	Normal	11.0	9.0	109	114	—	Feb. 27
874	Male	82	Staut	14.5	15.0	110	116	109	Mar. 2
881	Male	79	Normal	11.5	12.0	113	105	108	Mar. 2

考　　察

1. 白長須鯨の一定部位から採取した脂皮の含油量につづいて、一応統計的な諸量を調べて示すと才4表のようである。P-1, P-2, P-3, の含油量の平均は長須鯨に比して何れも若干多い。

Table 4. Measures of oil content of blue whale blubbers

Position	P-1 Pectoral blubber	P-2 Head blubber	P-3 Ventral grooves
Maximum	82 %	70 %	33 %
Minimum	51 %	44 %	16 %
Mean	67.5%	57.4%	23.6%
Unbiased estimate (U^2)	46.92	41.07	21.90
Reliance limit of population mean ($1-\alpha=0.95$)	67.5± 2.4	57.5± 2.2	23.7± 1.6
Rejection limit ($\alpha=0.05$)	67.5± 14.1	57.5± 13.2	23.6± 8.7
Size of samples	34	35	35

2. P-1とP-2の含油量の関係を図示してみると第1図のようである。両者の間にはかなり密接な相関々係がみられる。即ち脂皮の一部位の含油量が多い場合は、同様に他の部位においても含油量が多いと言い得るであろう。

3. 又性別を無視して適当に区切つた漁期と含油量の平均は第2図、第5表のようであつて、長須鯨と同様に2月上、中旬に含油量は著しく増加している。又2月中旬以降の含油量は余り増加しないようである。これは湾内のEuphausiaの成長等と密接な関係があるのではなかろうか。生物学関係の方から何か御助言が得られゝば幸いである。

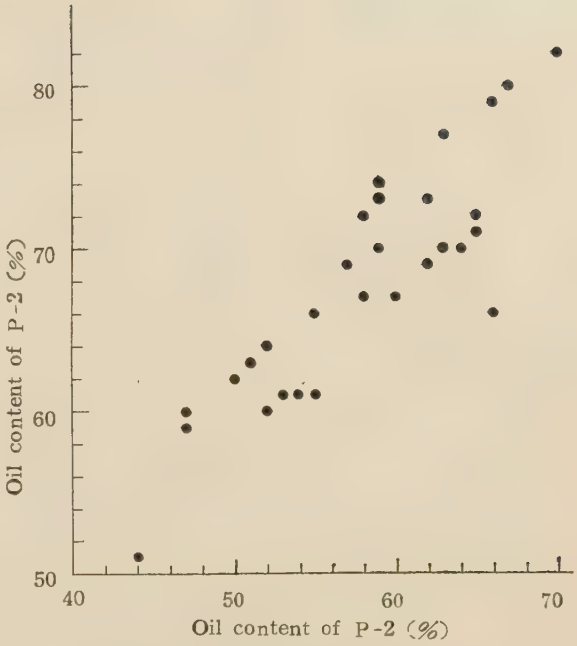


Fig. 1. Relation between oil content of P-1 and P-2

Table 5. Relation between fishing season and increase ot oil content of blubbers

Fishing season	Dec. 26～ Jan. 8		Jan. 10～ Jan. 31		Feb. 1～ Feb. 16		Feb. 17～ Mar. 2	
Position	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2
Oil content of blue whale blubbers	51	44	59	47	67	58	72	58
	61	53	60	52	73	62	79	66
	63	51	80	67	62	50	70	64
	71	65	69	57	72	65	72	58
	60	52	61	54	64	52	69	57
	69	62	60	47	73	59	74	59
	61	55	70	63	82	70	67	60
	63	51	70	59	77	63	—	55
	66	66	62	50				
	66	55						
Mean	63.1	55.4	65.7	55.1	71.3	59.9	71.9	59.6
Size of samples	10	10	9	9	8	8	7	8

4. 脂皮の厚さと含油量との関係は長須鯨の場合と大体同様な傾向で、余り密接な関係は認められなかつた。

5. 脂皮油の沃素価はP-1の平均109，P-2の平均113，P-3の平均102であつた。これは長須鯨脂皮油及び、同年度のタンク別試料の平均沃素価107よりはやゝ高い。又脂皮油の沃素価は脂皮の厚さや漁期等にも関係があるように見受けられるが、個体差がきわめて大きいようである。

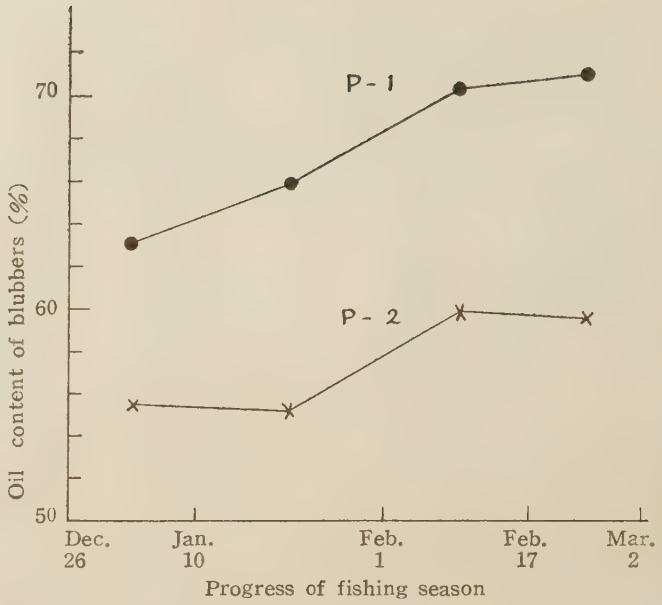


Fig. 2. Progress of fishing season and iucrease of blubber oil content

要　　約

1948/49，1949/50，1950/51年の3漁期にわたつて、白長須鯨の一定部位から採取した脂皮の含油量を現地で測定した。又1949/50年度の含油量測定試料については、陸上研究室でその一部の沃素価も調べた。

含油量及び沃素価は長須鯨の場合よりもやゝ高かつたが、かなり大きな個体差が認められた。又両者共に漁期等にも関係があるようである。以上のように誠に単純な実験データではあるが、一応記録としてこゝに報告した。

鯨油の品質の研究(才27報)

——タンク貯藏中の鯨油の品質の低下(Ⅰ)——

大倉俊一・永田光男

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXVII)

——Depression of the quality of whale oil in tank storage (I)——

Shunichi Okura and Mitsuo Nagata

The change of the quality of whale oil stored in the iron receptacle was examined to know its change in tank storage.

Results were shown in table 1, and the results of treatment 1, 2 applies to above case. Acid value and red number fairly increased in the storage period of 115 days at 50°C. To make the results clearly, such high temperature was employed.

Simultaneously, the influence of Fe_2O_3, reduced iron powder, stearic acid and oleic acid was studied. Results obtainend were also shown in table 1, as treatment 3, 4, 5, 6, respectively

Gathered knowledges were as follows:

1) Fe_2O_3 powder and reduced iron powder increased markedly the red number of whale oil, but the influence of iron receptacle was not so much.

2) Both the red number and the acid value were remarkably influenced by the addition of fatty acids.

前　　書

タンク貯藏中に鯨油の品質がどのように変化するか調べて欲しいと、営業部油脂課から依頼された。

鯨油の品質がタンク貯藏中に変化するとすれば、その要因となるべきものは、

1. タンクの材質である鉄そのものか、
2. 又は鯨油中に元来含まれている物質であるか、
3. その外に周囲から受ける温度、空気等の影響、

の内の何れかであるはずである。しかし 3. の要因は現状ではどうすることもできない。

そこで貯藏中の変化を調べるに当つて、タンクの素材である鐵が還元されている場合と酸化(Fe_2O_3として)されている場合とではどのような相異が見られるであろうか。又鯨油自身は多かれ少なかれ、遊離脂肪酸を含んでいるから、先ずこのものの影響もしらべる必要がある。その際、飽和酸と不飽和酸とではどのような相異があるか。更に又実際の場合母船や油槽船においてはタンクが空のまゝになつている所に鯨油を収容することもあるし、又母船では油槽船に送油した直後に新しく生産された鯨油を収容することもある。その場合にどのような相異が見られるか、等と言うことを最初に調べてみることにした。

実　　験

容　器:

以上の現象を調べるにはガラスの容器では目的に合わない。そこで径 10cm, 高さ 15cm の円筒型の鉄の容器を作り、鉄のネジで密栓できるようにした。これはできるだけ空気の影響を受けないようにする為である。

この容器を南氷洋捕鯨母船におけると同様に、苛性ソーダと蒸気で洗滌し、その中一つには鯨油を一杯につめて放置し、残りは風乾して放置した。

試料の処理条件:

1. 洗滌後空で十数日放置した容器に鯨油(南氷洋ながす鯨皮油)だけを満たしたもの。
2. 洗滌後鯨油をつめていた容器から鯨油を取りだし、直ちに新しい鯨油だけを満たしたもの。

3. 1. と同じ条件で処理した容器に鯨油を満たし、0.1%の酸化第二鉄（Fe_2O_3）を添加したもの。
4. 同じく 0.1% の還元鉄を添加したもの。
5. 同じく 2.0% の工業用ステアリン酸を添加したもの。
6. 同じく 2.0% の工業用オレイン酸を溶加したもの。

貯蔵温度：

結果を少しでも早く報告する目的で、50°C の恒温器に入れた。

試験結果：

酸価、赤色度（ロビボンドチントメーター 1 吋槽）の測定の結果は第 1 表に示した。過酸化物価も[1] 44日目まで測定したが、余り変化がないので途中から中止した。

又貯蔵中における赤色度と酸価の増加量をそれぞれ第 1 図，第 2 図に示した。酸価の場合は勿論、脂肪酸を添加した事によつて増加した酸価を差引いて図示した。

Table 1. Increase of red number and acid value in the storage of Antarctic baleen whale blubber oil in iron receptacle

Treatment		1	2	3	4	5	6
Days of elapsion	Characteristics of the quality	Washed and leaved	Washed and dipped with whale oil	Added stearic acid (2%)	Added oleic acid (2%)	Added Fe_2O_3 (0.1%)	Added reduced iron powder (0.1%)
0 (Sample oil)	Colour red	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	yellow	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Acid value	0.41	0.41	4.47	4.10	0.41	0.41
5	Colour red	1.0	1.3	3.0	2.9	3.3	2.1
	yellow	11	13	29	20	29	15
	Acid value	0.62	0.60	4.55	4.06	0.50	0.51
	Peroxide value	0.11	0.09	0.12	0.12	0.09	0.10
16	Colour red	2.1	1.6	3.7	3.4	4.7	3.5
	yellow	16	14	28	30	25	21
	Acid value	0.66	0.68	5.06	4.40	0.56	0.64
30	Colour red	2.6	2.3	5.1	4.9	7.2	4.7
	yellow	16	18	28	30	30	26
	Acid value	0.71	0.80	5.20	4.51	0.71	0.68
44	Colour red	3.1	2.6	5.9	6.0	9.1	7.4
	yellow	14	13	21	22	27	26
	Acid value	0.78	0.83	5.90	5.21	0.76	0.86
	Peroxide value	0.11	0.13	0.12	0.13	0.10	0.07
56	Colour red	3.4	2.9	7.6	8.2	11.3	9.8
	yellow	20	18	30	30	30	25
	Acid value	0.91	1.07	6.04	5.37	0.93	1.04
77	Colour red	3.9	3.7	8.7	9.3	11.8	10.8
	yellow	14	14	30	30	30	30
	Acid value	0.96	1.32	7.06	6.27	0.97	1.17
115	Colour red	4.8	4.3	9.5	9.7	12.7	11.1
	yellow	14	14	30	30	30	30
	Acid value	1.29	1.43	7.15	6.27	1.13	1.34

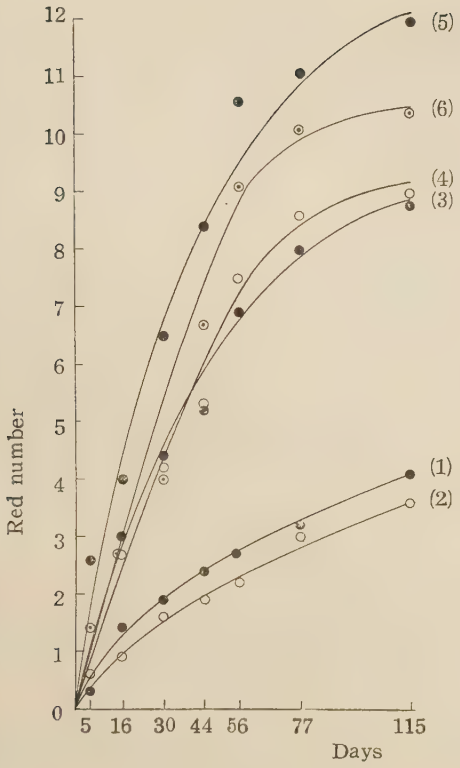


Fig. 1. Increased red number in storage of whale blubber oil

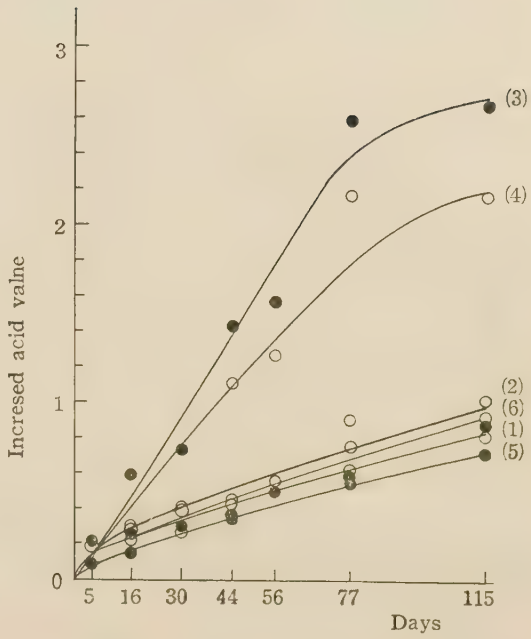


Fig. 2. Increased acid value in storage of whale blubber oil

考　　察

鉄容器貯蔵中の鯨油の品質（赤色度、酸価）の変化を調べた。結果を早く知る為に、又長期貯蔵と言う目的から考えて、50°C における115日間の変化を調べてみた。実際の場合に合せる為、鉄の容器を用いた。処理条件1, 2によつて得られた結果がそれである。赤色度、酸価共に著しく増加した。

それにも増して著しい影響が、酸化第二鉄、還元鉄の粉末や、脂肪酸類の添加によつて見られた。

1. 赤色度

鉄容器貯蔵の初期約2ヶ月間は急激に増加したが、それ以後は増加が鈍り出した。添加物質の影響は顕著で、これを増加の順序に並べてみると、

酸化第二鉄（Fe_2O_3）＞還元鉄＞オレイン酸＞ステアリン酸

であつた。

僅か0.1%の粉末状の鉄類（酸化第二鉄、還元鉄共に）の添加によつて、非常に大きな赤色度の変化が認められた。しかし、0.1%と言つても100トンの鯨油に対しては100kgに相当する。実験はかなり極端な場合について行われたわけである。

筆者等はタンクの鉄サビの影響を調べる目的で酸化第二鉄等を添加してみたのであるが、たとえ還元状態にあつても、鉄の粉末が赤色度を増大させると言うことは当意すべきであろう。

むしろ四三酸化鉄の状態にあると思われる、鉄の容器の壁（接触面積約460cm²）の影響の方が、はるかに小さいようである。

すなわち酸化第二鉄（Fe_2O_3）、還元鉄等の粉末が存在しない場合は、アルカリ洗滌後しばらく放置したタン

クの方が、鯨油を他に移した後直ちに別の鯨油を注入されたタンクよりも赤色度を増大させるようである。しかしタンク壁が四三酸化鉄（Fe_3O_4）の状態である場合は、その影響は少ないと考えるべきであろう。

従来捕鯨母船等のタンクの洗滌は、タンク壁に附着している燃料油の除去が主目的であつたが、鉄粉末（鉄サビ等）の除去が重要な意味を有し、又タンク壁は四三酸化鉄（Fe_3O_4）の状態に保持することが理想的であると知るべきであろう。

その点アルカリ洗滌と言うことは再検討を要する。界面活性剤による洗滌も考慮する必要があるが、テイポール等は鉄を腐蝕させるから注意しなければならぬ。

脂肪酸の影響も顕著である。初期には飽和酸、不飽和酸による差はなかつたが、末期にはオレイン酸添加のものゝ方が、赤色度の増加はやゝ著しかつた。

遊離脂肪酸の量は、実際の場合、タンクに収容される鯖油自身の酸価によつて決まるわけであるから、どうすることもできないが、酸価の高い鯨油を長期間貯蔵する際には、十分注意すべきである。

2. 酸　価

酸価は遊離脂肪酸の存在する場合、特に著しく増加することが明らかにされた。又結果からみると、ステアリン酸の方がオレイン酸よりも大きな影響を与えた。

鉄類の影響はほとんどなかつた。

要　　約

鯨油をタンクに長期間貯蔵した場合の品質の変化を知る為、鉄の容器を用いて調べてみた。試料1,2についての結果がその場合に当てはめられるであろう。

赤色度、酸価共にかなり増加した。

それにも増して、粉末状の鉄（酸化第二鉄、還元鉄）及び脂肪酸（工業用オレイン酸、同ステアリン酸）の影響は大きい。

鉄類は赤色度だけを増加させたが、脂肪酸は鉄の容器内で、赤色度、酸価を共に増加させた。

文　　献

1) H.L.A. Tarr : J. Fish. Res. Bd. Canada, Ⅶ, 3, 137 (1947), Ⅶ, 3, 237 (1947), Ⅶ, 10, 52 (1947)

抹香鯨油の研究（才6報）

——南氷洋産抹香鯨油の品質、性状——

大倉俊一・西村富代

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (VI)

——Properties of Antarctic sperm whale oil——

Shunichi Okura and Tomiyo Nishimura

Properties of Antarctic sperm whale oil were studied on the samples of 1953/54, 1954/55 and 1955/56 Antarctic season. The results were shown in table 1, 2, 3 and these statistical measures were shown in table 4.

The special merits compared with the sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) oil were as follows.

1) Red number and acid value were lower than Antarctic baleen whale oil. This is the same merit with the sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) oil.
But the red number varied year by year, and the cause henceforth should be cleared.

2) The variation of characteristic properties (iodine value, saponification value and unsponifiable matter content) between years and also between tanks was very small.

3) Iodine value and saponification value of head and blubber oil differed obviously, but the unsaponifiable matter content was not differed between the both.

緒　　言

筆者等は1951/1952年漁期の南氷洋産抹香鯨油の性状をしらべた結果[1]及びその酸価、赤色度について得られた一部の知見[2]を既に報告したことがある。

1953/54年度以降も、毎年南氷洋産抹香鯨油タンク別試料についてそれらの性状を調べた。

近海産とちがつて、南氷洋産抹香鯨油の品質、性状に関するデータが不充分なように思われるので、単なる分析値ではあるが取りまとめて報告することにした。

実験及び結果

I. 1953/54年度試料の性状：

試料数は脳油2，体油5である。測定の方法は従来と同じである。測定の結果は第1表に示す。

Table 1. Quality and properties of Antarctic sperm whale oil
(samples of 1953/54 season)

Tanks	Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{20}	Remarks
	Red	Yellow						
9 SC	1.2	20	0.42	63.8	136.5	39.4	1.4540	Head oil
10 PW	1.0	20	0.45	63.3	138.2	42.3	1.4540	
9 PC	1.8	20	0.39	83.7	128.0	41.8	1.4567	Body oil
10 PC	2.2	20	0.51	83.8	131.1	40.4	1.4574	
10 SC	2.2	20	0.48	78.2	130.5	40.4	1.4570	
10 SW	2.3	20	0.33	85.7	131.5	40.1	1.4575	
*	1.8	20	0.47	83.6	131.5	40.1	1.4575	

* ドラム分見本

Ⅱ. 1954/55年度試料の性状：

Table 2. Quality and properties of Antarctic sperm whale oil (samples of 1954/55 season)

Tanks		Colour Red	Colour Yellow	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
Head oil	1 UP	0.5	3.1	0.25	56.6	140.2	42.6	1.4509
	2 UP	0.8	4.0	0.24	61.1	137.9	43.0	1.4520
	2 US	0.3	2.1	0.24	58.6	144.2	42.1	1.4515
	9 PC	0.8	4.2	0.25	60.7	142.4	41.3	1.4522
	1 S	0.9	4.8	0.30	59.9	147.0	38.3	1.4521
Body oil	9 SC	1.2	8.0	0.23	80.5	129.7	41.8	1.4556
	10 SC	1.7	10.0	0.24	81.9	132.5	38.8	1.4562
	10 PW	1.0	10.0	0.25	82.7	128.2	41.0	1.4559
	10 SW	1.4	9.0	0.21	81.9	128.9	41.4	1.4567
	1 P	0.8	10.0	0.31	79.4	128.9	42.3	1.4555

Ⅲ. 1955/56年度試料の性状：

Table 3. Quality and properties of Antarctic sperm whale oil (samples of 1955/56 season)

Sample	Colour Red	Colour Yellow	Acid value	Iodine value	Saponifidation value	Unsaponifiable matter (%)	Specific gravity $d_{15.5}^{15.5}$	Volatile matter (%)
Head oil	3.0	20	0.35	59.4	143.3	40.8	0.8797	0.19
	2.5	20	0.39	59.8	144.2	40.9	0.8800	0.20
Bedy oil	3.2	20	0.33	78.8	125.6	42.9	0.8774	0.10
	2.9	20	0.33	78.8	125.9	42.7	0.8770	0.11

考　　察

赤色度、酸価共に南氷洋産ながす鯨油よりも低い。この傾向は近海産抹香鯨油におけると同様である。しかし、赤色度は年によつて消長があるように見受けられる。その原因は今後究明されなければならない。沃素価、鹸化価、不鹸化物量の測定値を通観して感じられることは、年次間及びタンク間を問わずバラツキが小さいことである。しかも沃素価、鹸化価は、脳油、体油についてそれぞれ確然と離れている。不鹸化物量は両製品の間に差がなく殆んど40%前後である。各製品の特性値のバラツキが少いことは、需要家に安心感を与える基であろう。

品質標示の目安になる特性値に関する諸統計量を上記の結果から計算して、次4表に示す。

Table 4. Measures of Antarctic sperm whale oil

Measures	Head oil Iodine value	Head oil Saponification value	Head oil Unsaponifiable matter	Body oil Iodine value	Body oil Saponification value	Body oil Unsaponifiable matter (%)
Maximum	63.8	147.0	43.0	85.7	132.5	42.9
Minimum	56.6	136.5	38.3	78.8	125.6	38.8
Mean	60.4	141.5	41.2	81.6	129.4	41.1
Standard deviation	2.10	3.32	1.46	2.32	2.11	1.18

文　　献

1) 大倉俊一・田広敦子：日本水産株式会社研究所報告，6，47（1954）

2) 大倉俊一・田口吉彦：同　　上　　，6，80（1954）

抹香鯨油の研究(才7報)

——近海産抹香鯨油の品質、性状——

大倉俊一・森　幹男

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (VII)

——On the quality and the properties of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) oil——

Shunichi Okura and Mikio Mori

The quality and the properties of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) OiI, were studied respectively on samples of 1952 (table 1), 1953 (table 2, 3) and 1954 (table 4) seasons.

The results obtaind were as follows.

1) Acid value and colour (red number) were reformed remarkably in these 3 years.
2) Properties of bone and blubber oil were quite similar, so the both were unified under the article name of body oil.
3) Close relation between saponification value and unsaponifiable matter content was recognized (figure 1).

As a conclusion, the fault of of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) oil was considered to be the ununiformity of the properties (iodine value, saponification value and unsaponifiable matter content etc.).

緒　　言

近海産抹香鯨油の品質、性状についても、浦[1]，辻本[2),4),5),9),10)]，谷村[3)]，外山[6),7)]，広瀬[8)]，上野[11)]，渡辺等[12)]，染川[16)]，秋谷[17)]，佐伯等[13),14),15)]の、或は詳細な研究、或は試料油の分析値としての報告が多数見られる。又筆者等[8)]も同様な分析を行つた。しかし、筆者等は現在生産しつゝある製品の品位を判定すると共に、これを改善しうる点があるかどうかを検討することを目的として、近海産抹香鯨油の品質、性状について調べ、筆者等[19),20)]の知り得た南氷洋産抹香鯨油の品質、性状と比較してみたのである。

実験及び結果

試料：上述の通り、工業的製品である。

分析の方法：前報と全く同様である。

Ⅰ．１９５２年度試料の分析結果：

試料はドラム缶から採取したものである。分析の結果は才１表に示す。

Table 1. The quality and properties of sperm whale oil (1952)

Samples		Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
Commercial name	No.	Red	Yellow					
Head oil	Kushiro 1	0.8	2.6	0.79	67.2	141.3	39.6	1.4562
	Kushiro 2	1.1	3.0	0.72	66.1	143.7	39.5	1.4568
	Kushiro 3	1.0	2.5	2.06	70.7	135.4	40.7	1.4570
	Onagawa 1	2.4	10.0	1.05	64.1	132.9	39.1	1.4560
	Onagawa 2	1.3	4.9	0.58	60.3	124.4	41.3	1.4560
Blubber oil	Kushiro 1	1.3	3.5	2.47	68.5	123.6	42.8	1.4563
	Kushiro 2	0.2	1.0	0.91	79.1	126.5	39.6	1.4581
	Kushiro 3	1.1	4.2	0.39	80.9	144.6	43.1	1.4581
	Kamaishi 1	0.8	3.1	1.36	76.7	133.6	38.4	1.4590
	Kamaishi 2	0.8	3.0	1.05	78.7	126.7	39.7	1.4595
	Kamaishi 3	2.1	9.1	1.06	78.3	126.6	40.6	1.4580
Bone and viscera oil	Kushiro 1	2.1	10.1	1.68	80.7	131.3	38.3	1.4583
	Kushiro 2	2.1	10.1	2.12	79.1	126.5	39.9	1.4579

Ⅱ．１９５３年度試料の分析結果：

この年は製油工場のデラバル遠心機から精製されて流出する油を任意の時に直接サンプリングした。又採油した鯨体に関する記載も集めた。（才２表）

Table 2. Description on sperm whales, from which sample oils were rendered

Samples		Commercial name	Date of process	Sex	Body length (feet)	Time from catch to process (hr)	Remarks
Processed factory	No.						
Kushiro	1	Sperm head oil	July 13		45	21	Processed 2 whales at a time
	2	Sperm blubber oil	July 13		47	25	
	3	Sperm body oil	—	—	—	—	Sample from the tank
	4	Sperm body oil	—	—	--	—	Sample of 2nd class oil
	5	Sperm blubber oil	July 19		36	29	Processed 2 whales at a time
	6	Sperm bone oil	July 19		37	29	
	7	Sperm blubber oil	Aug. 3		36	16	Processed 2 whales at a time
	8	Sperm body oil					
	9	Sperm head oil	Aug. 3		35	16	
Onagawa	1	Sperm body oil					
	2	Sperm head oil	Aug. 2	Male	36	16	
	3	Sperm blubber oil					
	4	Sperm body oil		Male	53	33	Processed 2 whales at a time
	5	Sperm head oil	Aug. 15				
	6	Sperm blubber oil		Male	48	33	
	7	Sperm body oil					
	8	Sperm head oil	Sept. 7	Male	38	21	
	9	Sperm blubber oil					

分析の結果は才3表に示す通りであつた。

Table 3. Quality and properties of sperm whale oil (1953)

Samples			Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
Commercial name	No.		Red	Yellow					
Head oil	Kushiro	1	0.4	6.0	0.80	66.4	144.8	37.0	1.4561
	Kushiro	9	0.2	3.0	0.47	57.8	135.5	44.7	1.4541
	Onagawa	2	0	1.0	0.96	63.6	150.8	34.6	1.4561
	Onagawa	5	0	1.5	1.56	62.4	149.1	37.2	1.4552
	Onagawa	8	0	1.0	0.77	65.2	150.4	33.4	1.4565
Blubber oil	Kushiro	2	0.7	6.0	0.69	81.3	131.9	38.5	1.4587
	Kushiro	5	0.3	10.0	1.06	79.4	112.1	48.3	1.4573
	Kushiro	7	1.0	16.0	0.45	80.7	118.2	45.9	1.4579
	Onagawa	3	2.0	20.0	1.41	81.1	141.9	32.0	1.4595
	Onagawa	6	0.8	4.5	1.36	78.6	137.2	36.0	1.4590
	Onagawa	9	5.5	19.0	0.55	81.1	138.5	33.0	1.4595
Bone oil	Kushiro	6	0.8	6.4	1.16	79.5	140.1	28.3	1.4599
Body oil	Kushiro	3	8.0	1.1	2.19	80.5	139.7	33.7	1.4588
	Kushiro	4	20.0	13.2	19.52	97.7	160.8	21.3	1.4620
	Kushiro	8	20.0	0.6	1.69	71.3	129.4	41.4	1.4568
	Onagawa	1	10.0	1.1	1.55	74.4	144.2	32.6	1.4590
	Onagawa	4	10.0	0.9	8.35	70.3	137.1	33.3	1.4579
	Onagawa	7	10.0	8.1	0.87	79.4	138.5	33.7	1.4595

Ⅲ. 1954年度の試料分析結果：

サンプリングの方法は前年度と同様である。採油鯨体に関する記載は略した。分析の結果は才4表に示す。但し、この年度から皮油、骨油、内臓油、体油等の区別はなくなり、南氷洋と同様にこれらすべてを合わせて、体油と言う商品名の製品一本立になつた。その理由については別に述べる。

Table 4. Quality and properties of coastal sperm whale oil (1954)

Samples		Colour		Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_{43}^{D}
Commercial name	No.	Red	Yellow					
Sperm head oil	1	0	0.6	0.23	60.1	135.9	42.9	1.4539
	2	0.1	0.9	0.30	64.3	132.4	41.8	1.4548
	3	0.1	0.8	0.63	59.0	139.8	42.6	1.4532
	4	0	1.0	0.17	56.2	138.3	43.8	1.4535
	5	0.3	1.2	0.23	54.1	136.3	43.2	1.4521
Sperm body oil	1	1.0	3.7	0.42	71.8	119.9	45.7	1.4556
	2	0.2	1.4	0.29	83.6	128.9	38.2	1.4578
	3	0.7	2.0	0.83	79.6	130.4	34.4	1.4574
	4	0.6	2.6	1.36	79.8	129.5	38.8	1.4570
	5	0.6	2.2	0.63	80.0	130.3	38.2	1.4575

考　　察

測定した試料数もまだ少く、又サムプリングの方法も不完全ではあつたが、一応得られた試料群の品質、性状について考察してみる。

元来、鹸化価、沃素価等の特性値を、機械や技術の改善、向上によつて左右することはできない。単に南氷洋産のものとその特性値を比較することだけが可能である。しかし、近海では漁獲の不規則や工程の管理の不備な為、抹香鯨油とひげ鯨油の混合する恐れがないとは言えない。又抹香鯨油自身でも、脳油中に体油が混入することがあるかも知れない。標示通りの製品を出荷する為には、これらの特性値を検査して工程や製品を管理することは勿論必要である。

酸価、赤色度は商取引上では最も大切な品質の指標である。このものは原料鯨体の鮮度等に勿論影響されるであろうが、又工程の改善や製油技術者の努力によつて、向上させることも可能である。従つてこれは重要な品位判定及び管理の対象である。

1. 赤 色 度：

赤色度はこのような検査を始めてから、平均値、バラツキ共に年々改善されている。現在では決して南氷洋産抹香鯨油に劣らない。（1954年度の試料平均は0.36で少し良すぎる位である。）

2. 酸　　価：

酸価についても同様なことが言える。（1954年度の試料平均は0.51であつた。）

以上は統計的に標準規格や目標規格を定めて、その都度発表したことについて、現場の担当者の努力や協力が得られた結果であると考えられる。以下述べる特性値についても同様な努力がはらわれた。

3. 沃 素 価：

沃素価の統計量を商品別、年度別にまとめてみると、才5表のようになる。

Table 5. Statistical measures of iodine value of sperm whale oil

Measures	Sperm head oil			Sperm blubber oil		Sperm body oil	
	1952	1953	1954	1952	1953	1953	1954
Maximum	70.7	66.4	64.3	80.9	81.6	80.5	83.6
Minimum	60.3	57.8	54.1	68.5	78.6	70.3	71.8
Mean	65.7	63.1	58.7	76.8	80.4	75.9	79.0
Standard deviation	3.44	2.97	3.49	4.35	1.06	4.01	3.87

明らかに脳油の沃素価は皮油、体油のそれよりも低い。この傾向が年々確然として来て、南氷洋産と比べて大差なくなつたことは、工程の改善や投入原料の撰別等に注意がはらわれた為であろう。南氷洋産に比して脳油の沃素価は多少高いが、体油の沃素価は大差はない。又1954年度以降は商品としての皮油がなくなり、体油（皮油、骨油、内臓油等の混合物）一本立になつた。これは従来の体油（骨油、内臓油等の混合物）と皮油の間には、沃素価と同様に他の特性値においても大差が見られなかつた結果、製品の種類を少くして品質の均一化、向上の為の努力に重点をおこうとした為である。

4. 鹸 化 価：

鹸化価についても同様にデータを整理してみると、才6表のようになる。

Table 6. Statistical measures of saponification value of sperm whale oil

Measures	Sperm head oil			Sperm blubber oil		Sperm body oil	
	1952	1953	1954	1952	1953	1953	1954
Maximum	143.7	150.8	139.8	144.6	141.9	144.2	130.4
Minimum	124.4	135.5	132.4	123.6	112.1	129.4	119.9
Mean	135.5	146.1	136.5	131.0	130.0	138.2	127.8
Standard deviation	6.80	1.81	2.50	7.55	11.02	4.48	3.99

脳油の鹸化価は体油や皮油に比して高いのが普通である。しかし何れにおいてもそのバラツキが大きいことは注意すべきであろう。これは鹸化価と不鹸化物量との間には密接な相関があり、不鹸化物量は又採油される鯨体によつてかなりの変動がある為であろう。

5. 不鹸化物量：

データを整理して、才7表に示す。

Table 7. Measures of unsaponifiable matter content of sperm whale oil (%)

Measures	Sperm head oil			Sperm blubber oil		Sperm body oil	
	1952	1953	1954	1952	1953	1953	1954
Maximum	41.3	44.7	43.8	43.1	48.3	41.4	45.7
Minimum	39.1	33.4	41.8	38.4	32.0	32.6	34.4
Mean	40.0	37.4	42.9	40.7	39.0	34.6	39.1
Standard deviation	0.824	3.83	1.48	1.88	6.17	3.01	3.67

南氷洋産抹香鯨油に比べて、1953年度の脳油の不鹸化物量はやゝ少なかつたが、それ以外の年度は殆んど遜色はない。皮油についても大差は認められないが、体油、皮油の試料中には不鹸化物量が幾分少ないものが認められた。

6. 抹香鯨油の不鹸化物量測定における個人差等について：

抹香鯨油の不鹸化物量は、その商品価値を左右する重要な要素である。

又他の油脂とちがつてその量もきわめて多い。従つてその測定方法も充分よく検討されなければならない。筆者等は以前から、後に述べるような方法[21]を採用しているが、この年度の試料については、二名の測定者によつて測定を行い、個人差、採油鯨体による差、商品名別（脳油、皮油、体油）による差等を検討した。

実験結果の詳細は才8表に示す。（才3表の不鹸化物量はこれらの平均値である。）

Table 8. Determination of unsaponifiable matter content

Samples		Unsaponifiable matter (%)			
Commercial name	Number	Person A		Person B	
Sperm head oil	(Kushiro 1)	37.1	37.4	36.7	36.7
	(Kushiro 9)	44.9	44.9	44.5	44.2
	(Onagawa 2)	34.0	33.6	35.4	35.5
	(Onagawa 5)	36.8	36.8	37.8	37.2
	(Onagawa 8)	33.4	33.5	33.5	33.2
Sperm blubber oil	(Kushiro 2)	38.9	37.6	39.1	38.4
	(Kushiro 5)	47.5	48.6	48.3	48.9
	(Kushiro 7)	45.7	45.5	46.0	46.5
	(Onagawa 3)	31.0	31.6	32.9	32.6
	(Onagawa 6)	35.4	35.5	35.9	37.4
	(Onagawa 9)	33.6	33.3	32.5	32.5
Sperm bone oil	(Kushiro 6)	28.1	27.9	28.5	28.6
Sperm body oil	(Kushiro 3)	32.6	34.3	34.0	33.8
	(Kushiro 4)	21.3	21.5	20.9	21.6
	(Kushiro 8)	41.1	42.1	41.6	40.3
	(Onagawa 1)	32.7	32.6	32.6	32.6
	(Onagawa 4)	33.5	33.0	33.5	33.2
	(Onagawa 7)	33.3	33.6	34.1	34.0

測定結果の変動を乱塊法で分析してみると、才9表に示すような結果が得られた。

Table 9. Analysis of variation source (1)

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Samples (S)	276181.35	16	17261.33 **
Persons (P) (=E)	226.12	1	226.12
S×P	724.88	16	45.31
Repeat of determination	706.00	35	20.17
Total	277838.35	68	

測定者による変動を誤差項にとつても、試料間の差はきわめて有意であつた。

又同一鯨体（2~3頭混合の場合もあるが）から採油された、脳油、皮油、体油の不鹸化物量の間に差があるかどうか、又処理鯨体によつて不鹸化物量に差があるかどうかと言うことを、単に機械的に検討した結果は次のようであつた。（才10表）

Table 10. Analysis of variation source (2)

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Processed whales (W)	93310.40	3	31103.47 **
Articles (A)	4086.79	2	2043.40
Persons (P) (=E)	137.10	1	137.10
W×A	5067.04	6	877.94 *
W×P	323.15	3	107.72
A×P	73.22	2	36.61
W×A×P	385.28	6	64.21
R (WAP)	347.50	24	14.49
Total	103730.48	47	

すなわち、手つゞきは必ずしも厳密ではないが、採油した鯨体による不鹸化物量の差はきわめて有意である。

又鯨体（W）と製品の種類（A）との交互作用も有意であることは、鯨体によつては皮油に不鹸化物をより多く含有するものがあつたり、或は又脳油により多くの不鹸化物を含有するものがあつたりすることを示すもので、興味深い示差をあたえている。

7．不鹸化物量と鹸化価との相関：

両者の関係を図示してみると、第1図のようになり、勿論これは当然のことであるが十分密接な相関々係が認められる。

又脳油と体油（皮油も含めて）とのこれらの回帰は夫々別の直線上に分かれる傾向が認められる。

又両回帰線の中間にプロットされる製品も二三試験の初期には見出された。この様な欠点は採油原料の撰別に注意することによつて1953年以後は次第に除かれた。

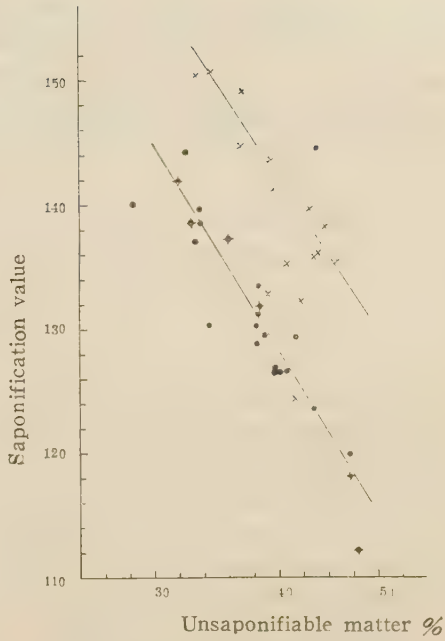


Fig 1. Relation between saponification value and unsaponifiable matter %
● Blubber oil, ✦ Bone oil,
× Head oil

8．屈折率（n_D^{40}）：

データを整理してみると、第11表のようになる。

Tables 11. Measures of refractive index (n_D^{40})

Measures	Sperm head oil			Sperm blubber oil		Sperm body oil	
	1952	1953	1954	1952	1953	1953	1954
Maximum	1.4570	1.4565	1.4548	1.4595	1.4595	1.4625	1.4578
Minimum	1.4560	1.4541	1.4521	1.4563	1.4573	1.4568	1.4556
Mean	1.4564	1.4556	1.4535	1.4582	1.4587	1.4596	1.4571
Standard deviation	99×10^{-5}	86×10^{-5}	88×10^{-5}	109×10^{-5}	80×10^{-5}	218×10^{-5}	173×10^{-5}

一般に脳油の屈折率は、皮油、体油のそれよりも低い。屈折率は二重結合（沃素価）、分子量（鹸化価、不鹸化物量）等に関係するから、当然のことである。

この測定によつて脳油、体油の混合又時にはひげ鯨油の混入を予防することも実用的であろう。

要　　約

気長な仕事であつたが3年間にわたつて、近海産抹香鯨油試料についてその品位を判定するため、その品質、性状を調べ、南氷洋製品と比較した。結果はその度毎に統計的に整理検討され、標準規格や目標規格の範囲が設定され事業所その他の関係部門に報告された。

初期の酸価、赤色度は南氷洋製品に比して多少遜色があつたが、僅か2年の間に非常に改善されているようである。又初期の沃素価は南氷洋製品に比して、皮油は低く、脳油は高く、両者の差も小さかつたが、其後次第に差が開いて、南氷洋製品に近似してきている。

鹸化価、不鹸化物量についても、同様な傾向が見受けられるが、脳油の鹸化価はやはりまだ若干低い。

何れにしても近海産抹香鯨油の欠点は、南氷洋製品に比して、体油と脳油の特性値の差が確然としておらず、又各特性値のバラツキが大きいことではなかろうか。

近時受入検査等も問題にされているから、製品の分類標示と均質化はぜひ励行されなければならない。少くとも1ロットのドラム缶群の品質、性状の均一性を保証したいと言う意図の下に現在は一応タンクに収容するようになつた。

その為には製品の種類を少くする方が有利であるし、又従来の体油（骨、内臓油）と皮油の性状には、大差がなかつた点から之を南氷洋製品と同様に体油一本立とするようになつた。

文　　献

1) 浦　小一郎：工化，11，854 (1908)
2) 辻本　満丸：東工試，6，17 (1911)
3) 谷村　重忠：水講，15，(2)，37 (1920)
4) 辻本　満丸：東工試，15，(10)，1 (1920)
5) 辻本　満丸：東工試，18，(2)，173 (1923)
6) 外山　修之：東工試，22，(11)，189 (1927)
7) 外山　修之：東工試，22，(11)，225 (1927)
8) 広瀬　正雄：工化，32，858 (1929)
9) 辻本　満丸・小柳　半二：工化，40，391 (1937)
10) 辻本　満丸・小柳　半二：工化，40，695 (1937)
11) 上野　誠一：工化，41，643 (1938)
12) 渡辺　弘毅・鈴木　康策：日水産，15，735 (1950)
13) 佐伯　誠道・森　高次郎：日水産，19，614 (1953)
14) 佐伯　誠道・森　高次郎：日水産，19，619 (1953)
15) 佐伯　誠道・森　高次郎：農化，27，190 (1953)
16) 染川　英一：Sci. Paper. Inst. Physic. Chem., 21, 149 (1933)
17) 秋谷　年見・塩原　泰三・早川　清一：栄養と食糧，3，167 (1950)
18) 大倉　俊一・森　幹男・永田　光男：日本水産株式会社研究所報告，5，25 (1952)
19) 大倉　俊一・田広　敦子：日本水産株式会社研究所報告，6，47 (1954)
20) 大倉　俊一・西村　富代：日本水産株式会社研究所報告，8，75 (1957)
21) 大倉　俊一・西村　富代：日本水産株式会社研究所報告，8，91 (1957)

抹香鯨油の研究（才8報）

——抹香鯨（南氷洋産）の脂皮の含油量——

大倉俊一・田口吉彦

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (Ⅷ)

——Oil content of Antarctic sperm whale blubbers——

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Oil content of Antarctic sperm whale (*Physester macrocephalus*) blubbers sampled from settled positions was determined in season of 1950/51, in the factory ship laboratory.

1) Result of general analysis was shown in table 2.
2) The oil distribution in the sperm whale blubber layer was also investigated and the result was shown in table 3.
3) Farthermore the statistical measures of oil content of sperm whale blubbers were shown in table 4.

The detailed discussion was reserved, because the sampled whale bodies in this experiment were only 9.

前　　書

1950/51年度は南氷洋で日本捕鯨船団の抹香鯨漁が戦後初めて行われた。そこで抹香鯨脂皮の試料を一定部位から採取して、その含油量を測定してみた。日本近海の抹香鯨体各部位の分析については、渡辺、鈴木[1]の詳しい報告がある。筆者等は船内で行つた粗放的な実験ではあるが、やゝ多くの鯨体（南氷洋では老いた雄だけしか捕獲されないことも一つの特色である）について得られた結果と、頭部脂皮の層位別の含油量を測定した結果とを次に報告する。

実　　験

I．脂皮の含油量：

試料の採取：脂皮の採取部位は才1図に示す通りである。

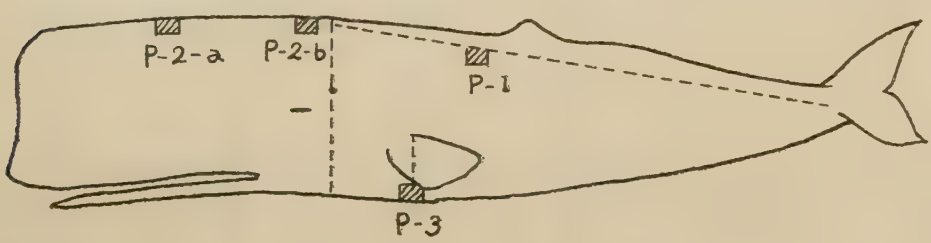
P-1　；截割線上、いぼの前部

P-2-a；耳横断線と頭部先端との中間、背部中心線上

P-2-b；耳横断線と背部中心線との交点で、厚皮部をさけてその前側をとる。

P-3　；手羽の付根を通る横断線と腹部正中線との交点よりやゝ後方。

Fig. 1. Settled positions of sampling



試料を採取した鯨体に関する記載は第1表に示した。

Table 1. Descriptions on sperm whales, from which sample blubbers were obtained

No. of process	Date of catch	Sex	Body length (feet)	Stomach content	Fatness
1	Nov. 23	Male	53	Sq rrr fff	Lean
2	Nov. 23	Male	53	0	Lean
3	Nov. 23	Male	49	0	Normal
12	Nov. 23	Male	51	Sq rr ff	〃
54	Nov. 28	Male	54	0	〃
68	Nov 29	Male	48	0	〃
116	Dec. 3	Male	46	0	〃
117	Dec. 3	Male	51	0	〃

分析の方法：鯨油の品質の研究第25報[2]と同じである。

実験の結果：第2表に示す通りである。

Table 2. Composition of sperm whale blubbers (sampled in 1950/51 season)

Process number	Sampling position	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Thickness of blubber (mm)
1	P-1	36	50	14	170
	P-2-a	64	4	32	96
	P-2-b	35	51	13	268
	P-3	13	85	2	323
2	P 1	35	50	15	126
	P-2-a	60	12	28	136
	P-2-b	45	35	20	138
	P-3	19	74	7	323
3	P-1	38	48	14	125
	P-2 a	58	22	20	127
	P-2-b	27	61	12	206
	P-3	25	57	18	267
12	P-1	36	46	18	198
	P-2-a	63	11	26	127
	P-2-b	35	50	15	209
	P-3	30	50	20	162
54	P-1	35	55	10	134
	P-2-a	52	24	24	106
	P-2-b	41	41	18	136
	P-3	28	51	21	203
63	P-1	39	47	14	138
	P-2 a	63	12	26	111
	P-2-b	47	33	20	114
	P-3	30	61	9	138
116	P-1	38	47	15	142
	P-2-a	63	2	35	88
	P-2-b	51	30	19	107
	P-3	36	50	14	171
117	P-1	34	54	12	126
	P-2-a	80	5	15	120
	P-2-b	32	55	12	145
	P-3	33	55	12	150

II. 頭部脂皮の層位別含油量：

ついでに抹香鯨の鼻の後方部の、いわゆる脳皮の含油量を各層位について測つてみた結果を記録しおく。この部分は従来採油原料として利用されず、皮革原料とされていたのであるが、いずれが有利であるか、又皮革原料とする場合は、全体の厚みの何%位をとるのが合理的であるかを判定する資料を得ることを目的として実験を行つたのである。

試料は南氷洋で採取したもので、実験は陸上の研究室で行つた。分析の方法は山田[3]に準じた。結果は第3表に示す。

Table 3. The oil distribution in the sperm head blubber.

No. of sample	Distance from corium (cm)	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %
1	0～1	66.7	5.8	27.5
2	1～2	63.5	15.7	20.8
3	2～3	54.4	21.9	23.7
4	3～4	55.6	19.0	25.4
5	4～5	65.1	8.1	26.8
6	5～6	63.4	1.4	35.2
7	6～7	68.6	0.7	30.7

* Sampled whale : 48 feet, male, Dec. 5.

要　　約

まだ試料数が少いから、軽率な考察は避けるが、抹香鯨脂皮の含油量測定の結果を統計的にまとめてみると、第4表のようになる。

Table 4. Measures of oil content of sperm whale blubbers

Measures	P-1	P-2-a	P-2-b	P-3
Maximum	55	22	61	61
Minimum	46	2	30	50
Mean	49.6	11.5	44.6	54.0
Standard deviation	3.14	7.55	10.7	4.08
Size of sample	8	8	8	6

但し、Sp. 1, 2 の P-3 の試料は、耳横断線と腹側正中線との交点から採つたもので、含油量も他の P-3 試料に比して多い。計算はこれを除いて行つた。

P-2-a, P-2-b の標準偏差が大きいことは、個体差がこの部位において良く表われることを示すものであろうか。

又頭部脂皮の層位別含油量測定の結果も付記した。

文　　献

1) 渡辺　弘毅・鈴木　康策：日水産，15，735 (1950)
2) 大倉　俊一・田口　吉彦・永田　光男：日本水産株式会社研究所報告，8，57 (1957)
3) 山田　紀作：日水産，13，12 (1948)

抹香鯨油の研究(才9報)

——抹香鯨(近海産)の鯨体別脂皮油の性状——

大倉俊一・後藤賢二

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (IX)

——Properties of sperm whale (caught in adjacent waters of Japan) blubber oils——

Shunichi Okura and Kenji Goto

Properties of oils obtained from blubbers of 25 sperm whale bodies (caught in adjacent waters of Japan) were studied and the results of the experiment were shown in table 2.

Statistical measures of iodine value, saponification value and unsaponifiable matter content were shown table 3. Fairly fluctuations between indivisual whales were recognized in these properties, but they seemed to have no relation to sex, body length and fatness.

Close correlation between saponification value and unsaponifiable matter content was also shown in figure 1.

緒　　言

近海産の抹香鯨油の性状を調べた所、南氷洋産のものに比してかなり大きいバラツキが見られた。近海事業所のように、小型タンクに収容はするものの不断に出荷したり、又新しい製品を収容したりする場合には、採油鯨体の個体差による影響で、一定規格内の製品が得にくいかも知れない。

近海産いわし鯨、長須鯨やざとう鯨の脂皮油については、外山、宇於崎[1]が詳しい報告を行つているが、近海産の抹香鯨についてはまだこのような研究は渡辺、鈴木[2]によつて数頭の抹香鯨の各部位油について行われただけである。

そこで、試料がとりやすく、採取も容易で含油量が多く、その結果、酸化や重合が起りにくいと思われる脂皮油の煮取による採取を、女川事業所分室で行い、起源の明らかな鯨体別脂皮油25試料を得た。脂皮採取の部位は厳密に一定ではなかつた。

それらの性状を調べた結果をこゝに報告する。

実　　験

試　　料：脂皮を採取した鯨体に関する記載は、才1表に示す通りであつた。試料油はこれらの脂皮から煮取法で得たものである。

分析の方法：鯨油の品質研究才23報[3]に記載した方法と同じである。

又実験室で調製した試料であるから、品位には重きをおかず色相は測定しなかつた。分析の結果は才2表に示す。

Table 1. Descriptions on whales, from which sample blubber oils were rendered

Sample number	Date of catch	Position of catch	Sex	Body length (feet)	Fatness
1	May 10	N38°-17′, E143°-08′	Male	35	Lean
2	〃	〃	Female	36	Lean
3	〃	N37°-22′, E144°-56′	Male	35	Lean
4	May 14	N39°-70′, E144°-59′	Male	35	Lean
5	〃	〃	Male	35	Lean
6	〃	〃	Male	36	Lean
7	〃	〃	Female	35	Lean
8	May 25	N37°-22′, E142°-32′	Male	39	Normal
9	May 30	N38°-01′, E142°-41′	Male	36	Lean
10	〃	〃	Female	35	Normal
11	〃	N38°-02′, E142°-36′	Male	35	Normal
12	〃	〃	Female	35	Lean
13	〃	〃	Male	35	Lean
14	May 31	N37°-56′, E142°-45′	Male	35	Lean
15	〃	〃	Female	35	Lean
16	〃	〃	Male	35	Lean
17	〃	〃	Female	36	Normal
18	〃	〃	Male	35	Normal
19	〃	〃	Male	35	Lean
20	June 1	N37°-42′, E143°-59′	Male	35	Normal
21	〃	N37°-35′, E143°-52′	Female	35	Lean
22	〃	〃	Female	35	Lean
23	〃	〃	Male	37	Normal
24	〃	N37°-34′, E144°-00′	Male	35	Normal
25	〃	〃	Female	36	Normal

Table 2. Properties of sperm blubber oils

Sample number	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)	Refractive index n_D^{40}
1	0.09	84.2	122.2	43.8	1.4583
2	0.14	83.9	119.1	46.8	1.4581
3	0.23	82.5	125.2	42.9	1.4580
4	0.33	76.6	123.9	41.3	1.4574
5	0.33	83.3	131.9	35.1	1.4590
6	0.26	77.5	126.0	42.2	1.4578
7	0.33	80.2	131.7	37.8	1.4587
8	0.18	81.2	127.5	43.4	1.4584
9	0.22	81.2	117.5	47.9	1.4580
10	0.18	86.0	136.9	35.5	1.4599
11	0.26	85.1	128.6	39.9	1.4590
12	0.61	86.0	134.7	35.6	1.4594
13	0.31	85.1	128.1	40.3	1.4589
14	0.18	80.2	125.0	42.0	1.4578
15	0.13	83.7	115.4	44.1	1.4577
16	0.35	77.2	121.1	44.8	1.4581
17	0.83	71.5	122.9	45.1	1.4581
18	0.13	80.8	122.7	43.1	1.4582
19	0.31	77.4	131.4	38.7	1.4579
20	0.35	79.0	133.8	37.5	1.4588
21	0.40	80.0	123.8	42.0	1.4589
22	0.61	84.6	128.0	40.9	1.4591
23	0.35	81.8	115.2	48.3	1.4580
24	0.61	82.6	127.3	40.8	1.4594
25	0.18	82.7	123.0	41.5	1.4579

考　　察

1955年、5～6月の間に女川事業所で、捕獲、処理された抹香鯨の脂皮から得た、25個の試料油について、その性状を調べた。

沃素価、鹸化価、不鹸化物等の統計量を求めてみると、次3表に示すようである。

Table 3. Measures of characteristics of sperm blubber oils

Measures	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matter (%)
Maximum	86.0	136.9	48.3
Minimum	71.5	115.2	35.1
Mean	81.37	125.72	41.65
Standard deviation	3.40	5.64	3.54

沃素価、鹸化価、不鹸化物量共に、かなりの個体差（脂皮の採取部位が厳密に一定位置でないから、多少部位による差も入つているわけである）があることが判つた。

そして脂皮油の特性値は、性別や体長、肥満度等の生物学的特長とは無関係のようであつた。わずか1ケ月間に採取した試料であるから、漁期による影響は勿論問題にならない。

何故この様なバラツキが起るか見当がつかないが、一つの問題ではあろう。

又鹸化価と不鹸化物量とは、かなり密接な関係を有しており、次1図に示す通りである。

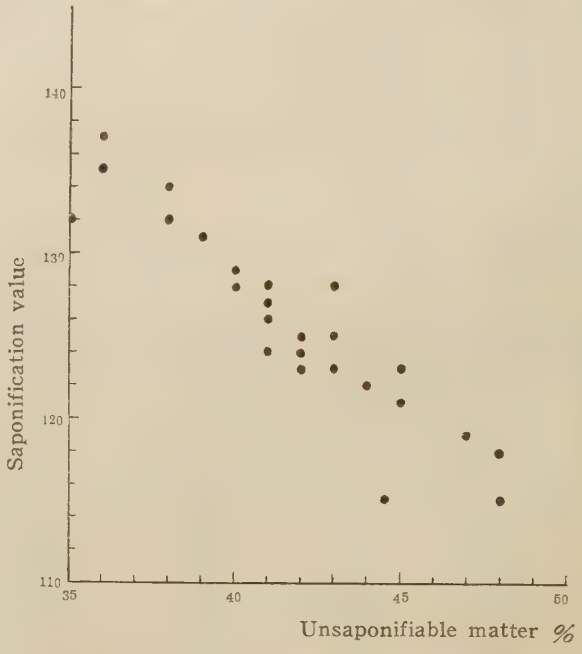


Fig. 1. Relation between saponification value and unsaponifiable matter content of sperm whale blubber oils

文　　献

1) 外山　修之・宇於崎格太郎：工化，40，861 (1937)

2) 渡辺　弘毅・鈴木　康策：日水産，15，735 (1950)

2) 大倉　俊一・森　　幹男：日本水産株式会社研究所報告，8，45 (1957)

抹香鯨油の研究(才10報)

——抹香鯨(近海産)の各部位から得た油脂中の不鹸化物量——

大倉俊一・西村富代

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (X)

——Unsaponiable matter content of sperm whale oils obtained from various positions of an indivisual whale——

Shunichi Okura and Tomiyo Nishimura

Unsaponifiable matter content of sperm whale oils obtained from various positions of an indivisual whale were determined by two persons, and the persenal error was examined.

As the result, it was recognized that the unsaponifiable matter content varies acording to the sampling positions.

This is still a knowledge gained from only one whale, but the following considerations could be said, against the personal error.

1) Oils from next positions (fatty tissue under nasal cavity "melon", 6 th coccyx, head cavity, lateral side of blubber between flipper and anus, basal bone of flipper and 6 th lumber vertebra) contained especially more unsaponifiable matter.
2) Oils obtained from next positions (central part of lower jaw bone, 6 th thoracic vertebra) contained less unsaponifiable matter.

前　　書

抹香鯨各部位油脂間の不鹸化物量に顕著な差が認められることは、佐伯等[1]が報告している。又抹香鯨体各部位の一般分析、又各部から得た油脂の一般性状については、既に渡辺、鈴木[2]が詳しく報告している。しかし、未だその不鹸化物量については調べていなかつたが、幸い同氏等が残された試料の一部があつたので、試料油中の不鹸化物を定量してみた。測つてみると部位による差がかなり大きいので、実験の誤りがあるのではないかと更に別の測定者がもう一度測定を行つた。個人差(測定者による誤差)、部位による差を検定したわけである。

簡単な実験ではあるが、このような試料の入手は極めて困難であるから、こゝに報告しておくことにした。

実　　験

試料鯨体：試料を採取した鯨体は次のものである。

Table 1. Descriptions on sampled whale

Date of catch	Sex	Body length (feet)	Stomach content	Position of catch
Oct. 17, 1948	Male	36	Octopus	NE 138 mile from Kinkazan

不鹸化物量測定の方法：我々は常に抹香鯨油の不鹸化物を測定している。この様な不鹸化物含量の多い試料においては、他の植物油や魚油におけるような測定を行うことが、如何に不合理であるかと言うことは明白である。又一定の測定方法を決めないと、得られた結果の比較が意味をなさない。そこで五六年前から、次のように測定方法を決めた。

抹香鯨油の場合は試料3 gr (ながす鯨油の場合は5 gr) 前後を精秤する。これに、2 N-アルコール苛性カリ10 ccを加え2時間鹸化する。鹸化後これに100 ccの蒸留水を加え、才一回50 cc, 才二回40 cc, 才三回30 cc 才四回20 cc, 才五回20 ccのエーテルを加えて、不鹸化物の抽出を行う。水洗は各50 ccずつの蒸留水を用いて五回繰返す。以上は抹香鯨油の不鹸化物が多いことを考慮して、抽出をできるだけ完全に行う為に決めたわけである。

測定の結果：二人の実験者の測定結果を才2表に示す。

Table 2. Unsaponifiable matter content (%) of oils from various positions of an indivisual sperm whale

Position	Uusaponifiable matter (%)			Notes
	Person A	Person B	Average	
Front part of dorsal keel	30.3	30.3	30.3	Blubber
Rear part of dorsal keel	37.6	37.3	37.5	
Region of inter shoulder (REGIO INTERSCAPULARIS)	39.3	38.7	39.0	
Lateral side between anus and flukes	37.6	37.8	37.7	
Front part of umbilicus (REGIO UMBILICALIS)	37.7	37.8	37.8	
Center of lateral side (REGIO ABDOMINARIS)	41.7	42.3	42.0	
Fatty tissue under wider nasal cavity (melon)	47.9	53.7	50.8	Connective tissue
Fibrinous tissue under wider nasal cavity (bed of melon)	30.5	30.7	30.6	
Front part of skull (MAXILLA)	35.0	34.4	34.7	Bone
Central part of skull (OS. FRONTALE)	33.2	33.6	33.4	
Central part of mandible	20.3	20.1	20.2	
Atlas (fused in one piece) (VERTEBRA CERVICALIS)	32.0	31.9	32.0	
6th thoracic vertebra (VERTEBRA LUMBALIS)	28.3	28.2	28.3	
4th lumber vertebra (VERTEBRA LUMBARIS)	40.0	39.7	39.9	
5th coccyx (VERTEBRA DOCCYGICA)	47.3	47.0	47.2	
6th rib (COSTAE)	34.8	34.9	34.9	
Stern	31.0	30.9	31.0	
Front part of stern	34.7	35.1	34.9	
Cravicle	38.9	38.6	38.7	
Base of flipper	40.7	40.3	40.5	
Scapula	34.6	34.9	34.8	
Head cavity oil (spermaceti)	46.3	46.7	46.5	Spermaceti
Commercial spermaceti	35.5	35.4	35.5	

考　　察

1. 才2表に示した結果を要因分析してみると才3表のようであつた。

Table 3. Analysis of variance source

Source of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance
Positions of sampling	1929.90	22	87.40 **
Persons	0.56	1	0.56
Interaction	17.43	22	0.79

交互作用を誤差項として、部位によりどの位の差があれば有意と認められるかを検定してみると、此の場合3.1%以上の差があれば有意であると言うことが判る。測定者をもう一人ふやせば、更に興味ある結果が得られたであろう。

2. 単に一鯨体だけから得られた知見をもつてすれば、特に不鹸化物を多く含んでいるのは、スイカ組織、尾推骨、脳袋内油、側面中央部皮、手羽付根骨、腰推骨から得た油脂であつた。

又特別含有量の少なかつたのは、下顎骨中央部、胸推骨等から得られた油脂であつた。

抹香ワックス成分である不鹸化物においてこの様な現象が何故おこるか、又おこり得るか、言いかえれば蓄積する為か、或はその部位で生産される為か、消費される為か等と言うことは、きわめて興味深い問題であるが、このような疑問に答えるためには、更に数多くの実験と、進歩した実験方法、手技に頼らねばならぬものと考える。

3. 又筆者等は佐伯等[1]と同様に、頭腔部（脳袋）油脂の不鹸化物量の特に多いことを知つた。それに附随している組織の中並床の油脂の不鹸化物量は案外少く、之に反してスイカ組織の油脂は異常に多かつた。

又6部位から得られた皮油の不鹸化物量は、30.3～42.0%，試料平均37.4%であつた。

骨油13試料の不鹸化物量は、20.2～47.2%，試料平均35.0%であつた。皮油に比してバラツキが大きく、尾推骨は47.2%，下顎骨中部（通称ハシ骨）20.2%，胸推骨28.3%と言う数値が目立つている。

文　　献

1) 佐伯　誠道・森　高次郎：日水産，19，614（1953）

2) 渡辺　弘毅・鈴木　康策：日水産，15，735（1950）

抹香鯨油の研究（第11報）

——各種市販抹香アルコールの組成——

大倉俊一・森　幹男・広井　治

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (XI)

——Composition of commercial sperm whale alcohols——

Shunichi Okura, Mikio Mori and Osamu Hiroi

1. When the modified Hilditch's calculation method of four constituents system is applied to the precisely distillated fractions of sperm whale alcohols, and it was expected that the compositions of sperm whale alcohols is to be known without the preliminary separation of liquid and solid parts, which is usually employed for fatty acids.
2. To calculate the composition of the distillated fractions as four constituents system (two saturated and two monoethenoid alcohols), from iodine value and hydroxyl value, simplified convenient formulae were prepared beforehand. And also calculation formulae for the special case of three constituents fraction (one saturated and two monoethenoid or two saturated and one monoethenoid) and for two constituents (both saturated, for hydrogenated alcohol) were similarly prepared.
3. With such calculation formulae, the composition of various commercial alcohols from sperm whale oil——3 samples of head alcohol, 2 samples of body alcohol, wintered liquid alcohol, commercial oleyl alcohol produced by low temperature crystallization from solvent, oleyl alcohol again purified by distillation of the former, commercial cetyl alcohol and commercial stearyl alcohol——were quantitatively determined.
4. The premise that a fraction obtained by precise distillation consists of only four constituents (two saturated and two monoethenoid alcohols) and also the assumption that the mean molecular weight between two saturated constituents and two monoethenoid constituents is regarded as the same, were examined by next various procedures.
   1) The comparison of hydroxyl value and iodine value again calculated from the fraction composition with the determined values.
   2) The examination by molecular refraction.
   3) The examination by refractionation of precisely distillated fraction.
   4) The examination by the fractionation of a precisely distillsted fraction through low temperature crystallization method
   5) The examination by $KMnO_4$ oxidation.
5. As the result of examinations, the compositions of commercial sperm whale alcohols calculated by the above described method were known to be sufficientfy reliable.

Acknowledgment :
The authors wish to express here gratitude to Prof. Dr. Takajiro Mori and Dr. Hisashi Fujii to their reversion.

§§1. 前　　書
Introduction

現在我が国の水産資源で、諸外国に輸出し得る程の量を有するもの丶一つに抹香鯨油がある。抹香鯨油は商品としての歴史も浅く、しかも生産量は最近まで、ながす鯨油の約10%位を占めるに過ぎなかつた為、近代捕鯨の副産物と考えられていた。又1930年以降、1948年頃までは、その価格も大体ながす鯨油の一号油と同等であつたが、1949年頃から次第に増産され、特に1951年には世界の鯨油総生産額の約21%を占めるに至り、価格も低落した。新しい用途が開拓されなければ、生産過剰になる恐れが生じたわけである。我国でも年々増産され、その余剰分を輸出して価格の維持を行つているのが現状である。

近年の世界及び日本の抹香鯨油の総生産額は次に示す通りである。

Table 1. Production of the sperm whale oil (ton)

Antarctic season	Coastal season	Production in the Antarctic Ocean		Production in the Arctic Ocean	Others	Total in the world	Total of Japan
		Factory ship	South Georgia				
1949/50	1950	21,909(1,651)	1,344	—	24,927(3,848)	48,180	(5,499)
1950/51	1951	41,263(3,816)	1,710	—	64,288(3,934)	107,261	(7,750)
1951/52	1952	47,537(8,903)	1,086	—	27,205(3,556)	75,828	(12,459)
1952/53	1953	19,279(1,147)	1,136	—	Unknown(4,033)	Unknown	(5,180)
1953/54	1954	23,013(5,415)	1,459	(4054)	Unknown(4,516)	Unknown	(13,988)
1954/55	1955	47,234(8,788)	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	

( ): Oil produced in Japanese factory ships and in Japanese coastal factories

筆者等は早くからこの点に着目して、抹香鯨油に関する種々の研究を行つて来た。

このものゝ特長は他の魚油とちがい、高級脂肪族アルコールと脂肪酸とのエステル（Wax）を多量に含むことであつて、その為、

1) 食用油としては不適当であるが、

2) 一面工業原料として有用な高級アルコール、特に不飽和アルコールの供給源として注目されるべきものである。

このような点に関しては既に、

1) 抹香鯨油の品質、性状

2) 抹香鯨油の Wax と Glyceride の分離

3) 分離した Wax と Glyceride の栄養価

等について種々の研究を行つて来たのであるが、その外高級アルコール成分については、溶剤を用いた飽和アルコールと不飽和アルコールの低温結晶法による分別、及びこれによつて得られた粗不飽和アルコールの分別蒸留による精製等の研究を行い、パイロットプラント試験の段階を経て、現在ではその成分単体を呼称とする種々の製品が工業的に生産され、それぞれの用途に応じて販売されるに至つている。

溶剤を用いた低温結晶法、分別蒸留法等を工業化するに当つて、先ず問題となるのは次の点である。

1) 原料アルコールの組成

2) 各種製品アルコールの組成又は純度

抹香鯨油不鹸化物の組成成分の定性的研究は古くから、又特に我国において詳しく行われている。すなわち辻本[1]は最初に抹香鯨脳油の不鹸化物からオクタデセノールを分離して、その性状について報告している。

又 André 等[2]は抹香鯨脳油から少量のテトラデカノール、オクタデカノール及び大量のヘキサデカノールを検索すると同時に、又テトラデカノールをスパーマセチからも得ている。尚又同氏等[3]は脳油アルコールの不飽和成分として、オクタデセノール及び二重結合2つを有するアルコールをも検索している。

これに引きつゞいて外山[4]は抹香鯨皮油からヘキサデカノール、オクタデカノール、オクタデセノールを得たが、ヘキサデセノールはたとえ存在するとしても微量であろうとした。又外に0.44%のコレステリンも定量している。

これに前後して辻本等[5]は抹香鯨肝臓の不鹸化物成分を検索し、オクタデセノール、ヘキサデカノールは存在しないものゝようであると報告している。（その後同氏等[6]は長須鯨肝臓の不鹸化物成分を検索し、これと反対にヘキサデカノール、オクタデセノールが存在するらしいとしている。）

後数年して外山[7]は硬化抹香鯨油及び硬化いわし油の脱臭時の留出物中に、プリスタンと思われる飽和炭化水素を認めた。このものが本来の抹香鯨油不鹸化物成分であるかどうかは一応疑われて良いはずであろう。しかし其の後硬化しない鰯油脂肪酸メチルエステルの低沸点部にもプリスタンの存在することを証明した[8]。この結果から見ると抹香鯨油中にも炭化水素が含まれていると考えて良さそうである。

引きつゞいて同氏[9]は抹香鯨脳油中の微量成分として報告したヘキサデセノールを確認し構造も決定した。又

更に皮油からもヘキサデセノールを分離確認し、構造も脳油中のものと同一のものであることを決定した[10]。

更に同氏等[11]は皮油中に $C_{20}H_{34}O$ 及び $C_{22}H_{36}O$ の分子式をもつアルコールの存在を認めたが、セラキルアルコールの存在は疑問であるとした。

上野[12]は抹香鯨皮油不鹸化物中の微量成分として、炭素数8及び10の飽和及び不飽和アルコールの存在を確かめ、又不飽和エーテルの存在を速報し[13]又更に炭素数12の飽和アルコール及び炭素数8, 10, 12の不飽和アルコールを確認したことも速報している[14]。

同氏[15]はつぶいてその詳報において、以上の外にも炭素数11の不飽和アルコール及び才3級アルコールの存在することを主張した。

外山[16]は又皮油不鹸化物から、エイコサノール及びエイコセノールを分離、確認し構造も決定した。

不鹸化物の成分アルコールの定量的研究も外山等と時を同じくして、抹香脳油及び皮油について、Hilditch等[17]によつて詳細に行われた。

抹香アルコールの組成決定に当つては、脂肪酸における鉛塩アルコール法のような、固体成分と液体成分とを分ける特殊な方法は見当らない。そこで同氏等は分留を行うと同時に、留分中の不飽和成分を過マンガン酸カリによつて酸化分解し組成を決定した。しかしこの方法は操作が煩雑で、確実性も少いことは同氏等も認めている。

又その後 Weitkamp 等[18]も抹香アルコール（原報には記載されていないが恐らく皮油アルコールであろう）の精密分留と沃素価と収量の曲線から、抹香アルコールの組成を提示しているが、組成計算の為のデータと計算の方法は明らかにされていない。

更に近年 Stage[19]も抹香アルコール（恐らく脳油アルコール）の精密分留を行い、組成について報告しているが、留分の分析データは省略され、組成の計算法については明らかにしていない。この際特に注目すべきことは、同氏がエライジルアルコールの存在を主張していることであろう。

千田[20]も抹香アルコール（原報には記載していないが、おそらく脳油アルコールであろう）を液体部と固体部に別け、分留してその組成を調べ報告している。同氏は又エライジルアルコールの存在を否定している。

以上の文献に見られた組成をまとめて、才2表（脳油アルコール）、才3表（皮油アルコール）に示す。

Table 2. Composition of sperm head alcohols (%)

Component alcohols		Hilditch & Lovern [17]	Hilditch [21]	Stage [19]	Senda [21]
Saturated	C_{10}	—	—	—	0.05
	C_{12}	—	—	1	0.25
	C_{14}	8	—	5~6	1.7
	C_{16}	44	50	26~27	50.1
	C_{18}	6	10~12	7~9	4.1
	C_{20}	—	—	—	1.3
Unsaturated	C_{10} 〒	—	—	—	0.03
	C_{12} 〒	—	—	—	0.08
	C_{14} 〒	—	—	ca. 5	0.3
	O_{16} 〒	4	10~12	10	4.2
	C_{18} 〒	28	25	Cis 17~19 Trans 15~17	33.9
	C_{20} 〒	10	—	10	2.2

Table 3. Composition ofsperm blubber alcohols (%)

Component alcohols		Hilditch [17] & Lovern	Weitkamp [18] & Brunstrum
Saturated	C_{14}	—	2.1
	C_{16}	25	21.1
	C_{18}	1	5.0
Unsaturated	C_{14} 〒	—	Trace
	C_{16} 〒	—	7.4
	C_{18} 〒	66	49.7
	C_{20} 〒	8	6.1
	C_{22} (〒〒)	—	2.1

Stage 自身も従来の抹香アルコールの組成計算値は概算的なものであるとしているが、そればかりでなく試料や測定者による差もかなり大きいことが一目で判る。又計算乃至推算の方法は上述のように明らかでなく、又研究者によつても恐らく違つているのであるから、それぞれの結果を直接比較することは問題であろう。

何れにしても固体アルコールと液体アルコールの良い分離方法がない為、組成の計算、推定の方法が複雑になり、従つて結果も不確実になりやすいことは容易に想像できるわけである。

しかし、抹香アルコールの組成々分は才2,3表で見られる通り、その脂肪酸組成に比べてずつと単純であり、大部分は C_{16} と C_{18} の飽和アルコール及びモノエセノイドアルコールからなり、外に研究者によつて多少のちがいがあるが、C_{14} と C_{20} 及び C_{22} のアルコールが少量含まれているにすぎない。

Hilditch[22]はその近著において、C_{17} と C_{19} の鯨油固体酸メチルエステルに対して、4成分系（パルミテート、ステアレート、ヘキサデセノエート、オレエート）の計算法を採用している。

従来の同氏の脂肪酸の分野における組成計算法には、次のような幾つかの基本的な前提が用いられているのである。

1) 脂肪酸エステルの分留が理想的に行われた場合は、一つの留分中には、飽和2成分、及び不飽和1成分、又は飽和1成分、不飽和2成分しか含まれない。

2) 飽和2成分の外に不飽和2成分を含んでいることがあつても、不飽和同志の炭素数は等しく、又同じ割合で留出する。例えば、飽和2成分の外にメチルオレエート、メチルリノレエートが共存する場合が典型的であるが、この場合、オレエートとリノレエートは同じ割合で留出するものと仮定するのである。同氏はこれが絶対的に正しいとは言えないが、誤差は無視し得る程であるとしている。

以上は主として植物油に対するものであるが、水産動物油においては C_{18} の不飽和群の外に C_{14}, C_{16}, C_{20}, C_{22} 等の不飽和酸が同伴するから、飽和2成分の外に同列の不飽和2成分を含んでいることがあるから、この場合の組成決定の手つゞきは、まことに厄介になる。

3) しかし多くの場合（通常不飽和成分が飽和成分に比して少いか又はその反対の4成分系）において、水産動物油にについては次の仮定を設けることが安全とされる。すなわち、留分の飽和2成分の鹸化当量（又は平均分子量、鹸化価）と不飽和酸2成分の鹸化当量とは互に等しいと言うことである。この仮定が成立てば収支式は3つしかなくても、4つの未知数を求めることが可能になる。

4) 更に同氏[23]は鉛塩アルコール法による固体酸と液体酸の分離法を利用するに当つて、固体酸部には C_{14} 以上の飽和酸、C_{18} 以上のモノエセノイド酸だけが含まれる。

5) 液体酸部には殆んど大部分のオレイン酸、C_{18} 以上のより不飽和度の高い酸、C_{16} 以下のモノエセノイド酸及び C_{12} 以下の飽和酸及び少量のミリスチン酸と痕跡程度のパルミチン酸が含まれる。

と言うことを前提として留分の組成計算を行つている。

この1), 4), 5)の前提を用いて計算された結果[24]を見ると、筆者等は矛盾と困惑とを感じないわけには行かない。すなわち、沸点範囲わずか1°Cの間で得られた固体酸メチルエステルの留分中には、C_{15}（ミリステート）、C_{17}（パルミテート）、C_{19}（オレエート）と炭素数が4つもちがうエステルが留出して来ていると言うこ

とである。

Hilditch のこのような結果は、分留が決して理想的に行われたものでないと言う事実を示すものである。即ち、Scott[25]に依れば、これらのものゝ沸点は1mmHgにおいてそれぞれ、

Me—myristate	114.5°C
Me—palmitate	137.3°C
Me—oleate	154.4°C

で、ミリステートとオレエートでは、沸点が40°Cもちがうのであるから、分留を注意深く行えば炭素数が4つもちがう成分が一留分中（しかも沸点範囲1°C）に留出すると言うことは決して起り得ないことである。すなわち、同氏のこのような考え方に基ずく3成分系組成計算法は出発点において既に正しいものとは言えないであろう。

又このような場合は、必ず固体酸エステル部にはオレエートよりも、かなり高濃度にステアレートが存在している筈である（事実同氏の組成計算結果もそうなつている）から、もしオレエートが留出して来る位なら、当然ステアレートも同時に留出すべきものと考えるのが常識であつて、この留分がステアレートを含まない3成分系であると保証することは難しい。

又鉛塩アルコール法によつて、固体酸と液体酸を分ける場合、(1) C_{16}以下の不飽和酸の鉛塩はアルコールに完全に溶解し、(2) C_{18}以上の不飽和酸鉛塩は一部不溶、(3) C_{16}以下の飽和酸鉛塩は一部可溶、(4) C_{18}以上の飽和酸鉛塩は全く不溶、と言う前提条件が厳密に成立つかどうかについても疑問がある。試料の組成を無視して、一定量の溶剤中に、一部不溶、一部可溶などと言うことは溶解度の法則を無視したものとしなければならない。

即ち、或る留分が3成分系であるとして組成を計算すること自身にも、多くの矛盾や欠点があることが判る。

従つて前述の留分は、それぞれ C_{15}, C_{17}の飽和及び不飽和のメチルエステルを含む4成分系からなると考える方が合理的であり、〝留分中の飽和2成分と不飽和2成分の鹸化当量（分子量又は鹸化価）は互に等しい〟と言う仮定に基ずく計算法を適用した方が合理的ではなかろうか。

抹香アルコールについては、その不飽和成分が殆んどモノエセノイドのみからなる事が既に知られている。

又現今では分留効果の良い精留装置が容易に利用できるのであるから、一留分中に炭素数が4つもちがう成分を同時に含むような（6系成分系）は恐らく存在しないと考えて良いであろう。

従つて抹香アルコールを精留して得た留分は炭素数が2つちがつた飽和及び不飽和（モノエセノイド）の4成分のみからなるとして、Hilditch が鯨油の脂肪酸メチルエステルの4成分系に対して適用した仮定をそのまゝ用いれば、抹香アルコールの組成は容易に計算し得る筈である。

この計算法に依れば、抹香アルコールのような場合には液体部と固体部に予め分ける必要もなく、又過マンガン酸カリ酸化のような厄介な手続きなしに、精留の操作とヒドロキシル価と沃素価の測定だけで留分の組成が明確に計算することができる。

以下筆者等が種々の問題を体験した抹香アルコールの半工業的回分蒸留、及び連続蒸留の経過の一部を簡単に報告すると共に、抹香アルコールの4成分系組成計算式を作り（過程を単純にし、計算が迅速に行えてしかも誤りが少い）、鹸化蒸留によつて得られた脳油アルコール、体油アルコール及びそれらの二次加工によつて得られた種々の市販アルコールの組成について調べた結果、及びこの計算法の信頼性を種々の方法で検討した結果、少くとも抹香アルコールに対しては、4成分系組成計算法は一つの仮定を前提としているにもかゝわらず、組成の計算結果は十分信頼し得るものであることを確かめ得たので、こゝにまとめて報告する。

文　　献

1) 辻本　満丸：Report Tokyo Imp. Univ., Ind. Lab., 15, no. 10, 1～80 (1929) ; J. Chem. Ind. (Japan), 24, 41～5 (1920)
2) E. André et M.M. Th. François : Compt. rend., 183, 663～5 (1926)
3) E. André et M.M. François : Compt. rend. 185, 279～81 (1927)
4) 外山　修之：工化, 30, 519～527 (1927) ; 東工試, 22, (11), 189～224 (1927)
5) 辻本　満丸・木村　包介：東工試, 22, (12), 53～63 (1927)
6) 辻本　満丸：東工試, 25, (4), 51～59 (1930)
7) 外山　修之・土屋知太郎：工化, 32, 1165～1171 (1929)
8) 外山　修之・土屋知太郎：工化, 38, 627～631 (1935)
9) 外山　修之・土屋知太郎：日化, 56, 1072～1076 (1935)
10) 外山　修之・秋山五郎九：日化, 56, 1077～1080 (1935)
11) 外山　修之・秋山五郎九：日化, 56, 1316～1391 (1935)
12) 上野　誠一：工化, 38, 1340～1344 (1935)
13) 上野　誠一・小山　亮清：日化, 56, 1145～1146 (1935)
14) 上野　誠一・小山　亮清：日化, 56, 1146 (1935)
15) 上野　誠一・小山　亮清：日化, 57, 1～9 (1936)
16) 外山　修之：日化, 59, 810～814 (1938)
17) T.P. Hilditch and T.A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 47, 359T～365, 365T～368 (1929)
18) A.W. Weitkamp and L.C. Brunstrum : Oil & Soap, 18, 47～50 (1941)
19) H. Stage : Fette und Seifen, 53, 677～682 (1951)
20) 千田　寿一：油脂化協, 2, 6～10 (1953)
21) T.P. Hilditch : The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes., P. 167 (1927)
22) T.P. Hilditch : The Chemical Constitution of the Natural Fats. P. 506 (1949)
23) T.P. Hilditch : Ibid , P. 470 (1949)
24) T.A. Scott : Ind. Eng. Chem., 44, 192 (1952)

§§ 2. 抹香アルコールの回分蒸留
Batch distillation of sperm whale alcohols

この研究の起りは、抹香アルコールの回分蒸留及び連続蒸留である。こゝて当面した種々の問題を解明する目的で、後章の研究が行われたのである。前後する点があるかも知れぬが、研究の発端から報告する。

§ 1 装置及び留分の分析方法

装　置：

実験は塔高 300cm, 塔径 12cm, 缶の仕込量約 15kgの中間試験用回分蒸留装置を用いて行つた。充填物はラシツヒリング (1.5cm×1.5cm) を用いた。

Stage[2] は、ヘキサデカノール及びオクタデカノール等の飽和高級アルコールについて、その沸点と真空度との関係を報告しているが、脂肪酸メチルエステルの場合[3] と同様に、炭素数の同じ飽和アルコールと不飽和アルコールの蒸汽圧は余りちがわないとして、ヘキサデカノールとオクタデセノールを分離する為の所要理論段数を求め、これによつて設計した抹香アルコール専用の装置によつて回分蒸留を行つてみたのである。

分析の方法：沃素価は Wijs 法で、氷酢酸の精製は三宅[1] に従つた。屈折率は Abbé の屈折計を用いて 50°C で測定した。

§ 2 抹香体油アルコールの回分蒸留
Batch distillation of sperm whale body alcohols

現在では近海、南氷洋共に抹香鯨皮油と言う商品はなく、抹香鯨体油一本立であることは既に報告した。体油アルコールが、皮油アルコールと同一の組成を有すると断定するのは早計であるが一応 Hilditch 等[1] の皮油アルコールに対するデータを参考にすれば、25%のヘキサデカノールと75%のオクタデセノール及びエイコセノールを蒸留によつて分離することは、炭素数の相異からみて可能であろうと考えた。実験の結果は才4表に示す。

Table 4. Batch distillation of sperm body alcohols
Column ; Heating column, height 300 cm
Packing ; Rachig ring

Fraction number	Vacuum (mmHg)		Temperature (°C)		Yield		Iodine value	n_D^{50}
	Top	Bath	Top	Bath	Gr	%		
1	3.5	21	135	202	1505	10.5	33.0	1.4390
2	〃	〃	147	203	1470	10.2	45.8	1.4440
3	〃	15	155	209	1705	11.9	56.8	1.4457
4	〃	〃	158	213	1525	10.6	57.0	1.4458
5	〃	16	〃	214	1480	10.3	57.9	1.4460
6	〃	〃	159	216	1635	11.4	65.7	1.4471
7	〃	〃	166	218	1620	11.3	76.7	1.4485
8	〃	〃	172	221	1645	11.5	84.4	1.4497
9	〃	〃	〃	235	1160	8.1	85.5	1.4518
Res.	—	—	—	—	620	4.3	—	—
Original alcohols	—	—	—	—	14,365	—	61.5	1.4468

又留出率と沃素価及び屈折率との関係は才1図に示す。

留分の沃素価は85.5が最高であつた。(オクタデセノールの理論沃素価は94.5)。蒸留が理想的に行われたものとしても、最後の留分 (Fr. 9) にさえ約10%の飽和アルコール (オクタデカノール) が含まれていると考えねばならない。又沃素価から見て、初期留分中にも不飽和アルコールが留出している事実、及びそれらの沸点から

考えてヘキサデセノールも体油アルコール中には、従来認められている以上に存在するように思われる。

オ1図は留出率約30%まではC14とC16の飽和、不飽和の混合物が、次の25%はC16の飽和、不飽和の混合物（その中約35%はヘキサデセノール）が、それ以後はC16とC18の飽和、不飽和の混合物が留出していることを示すものである。終留分には僅かではあるがC20の不飽和アルコールが存在する様に見受けられる。

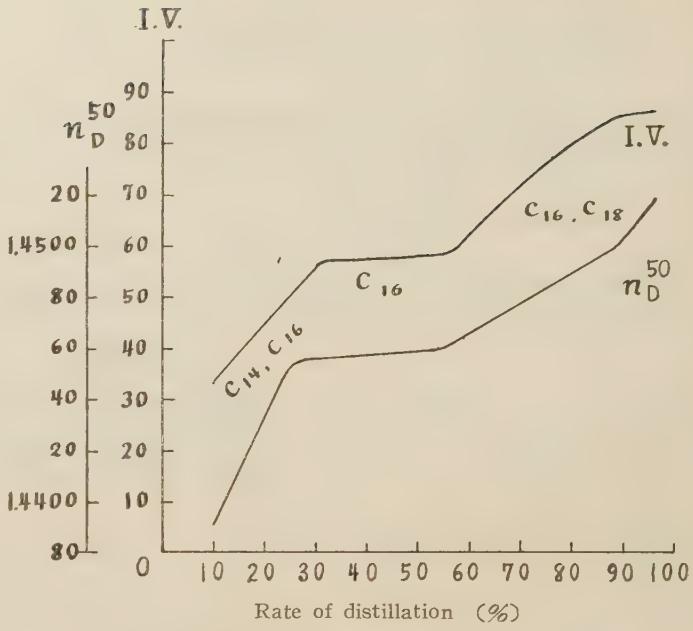


Fig. 1. Distillation curve of sperm body alcohols

§3 ウインターリングによつて得た液体アルコールの回分蒸留
Batch distillation of wintered liquid alcohols

低温で固体アルコールを晶出させ、之を濾過して得た、液体アルコールの需要が起り、工業的に生産され始めた。このもの中にはオクタデセノールがかなり濃縮されて、存在するものと考えられる。分留によつてこのものから更に純度の良いオクタデセノールを得ようとした。実験の結果はオ5表に示す。

Table 5. Batch distillation of wintered liquid alcohols
Column ; Heating column, height 300 cm
Packing ; Rachig ring

Fraction number	Vacuum (mmHg)		Temperature (°C)		Yield		Iodine value
	Top	Bath	Top	Bath	Gr	%	
1	8	30	120	217	400	5.9	46.9
2	〃	〃	144	218	405	6.1	43.7
3	〃	33	145	225	400	5.9	41.3
4	〃	32	〃	229	410	6.1	41.6
5	〃	30	153	237	330	4.9	58.2
6	〃	〃	156	〃	400	5.9	76.5
7	〃	〃	158	〃	410	6.1	82.2
8	〃	〃	〃	〃	320	4.8	86.4
9	〃	〃	159	238	430	6.4	87.6
10	〃	〃	〃	〃	400	5.9	88.8
11	〃	〃	〃	〃	415	6.2	88.7
12	〃	〃	〃	〃	410	6.1	88.8
13	〃	〃	〃	239	410	6.1	88.9
14	〃	〃	〃	〃	415	6.2	88.5
15	〃	〃	〃	242	415	6.2	88.9
16	〃	〃	157	252	200	2.8	86.6
Res.	—	—	—	—	550	8.2	87.9
Original alcohols	—	—	—	—	6,725	—	73.9

又留出率と沸点、沃素価との関係は才2図に示す。

Fr. 10以上では、沃素価88のものが得られた。その最高は88.9で前回よりも大分好収量で純度の良い（94%）オクタデセノールが得られた。しかし未だ若干の飽和アルコールを含んでいることは明らかである。之がヘキサデカノールであるかオクタデカノールであるかは、所要蒸留段数を決定するに当つてきわめて重要である。

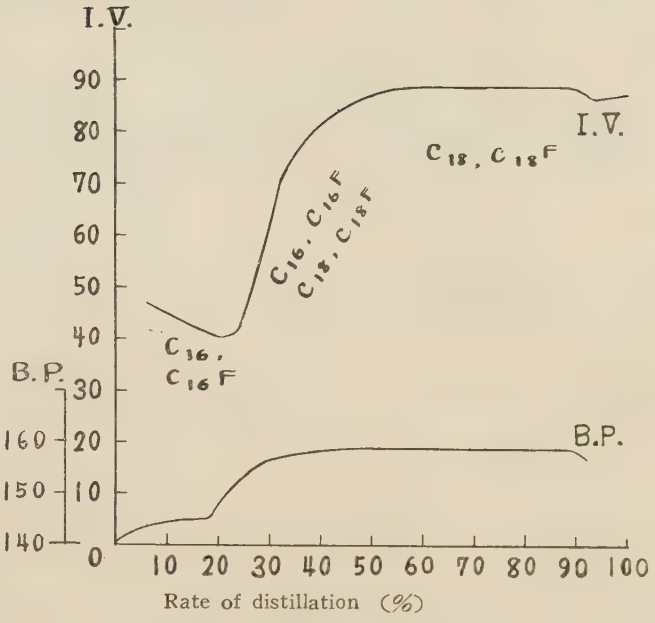


Fig. 2. Distillation curve of wintered sperm alcohols

才2図の蒸留曲線を見ると、Fr. 10以上はどうも、C_{18}の不飽和及び飽和の混合物のように見受けられる。ウインターリングによつてはヘキサデカノールよりも、オクタデカノールの方が除去され易い筈であるにもかゝわらず、未だこのものが多少の残つていることは確かである。その理由として考えられるのは、オクタデカノールのオクタデセノールに対する分子間溶解であろう。

Fr. 6以下は蒸留曲線から見て、C_{16}, C_{18}の飽和、不飽和の4成分系と思われる。又Fr. 1, 2の沃素価がFr. 3より高いことから、蒸留の巧拙は別にしてやはりヘキサデセノール（沃素価105.6）の存在は無視できない。即ち、抹香アルコールは従来知られているよりも多量のヘキサデセノール、及びオクタデカノールを含んでいるのではないかと言う疑問を我々は抱くに至つたのである。従つて純度の良いオクタデセノールを得る為にはウインターリングより精度のよい溶剤分別によつてオクタデカノールを除き、更に蒸留によつてヘキサデカノールを除く方法を併用すべきであろう。

§ 4 溶剤分別、粗オクタデセノールの回分蒸留
Batch distillation of crude octadecenol, produced by low temperature crystallization from solvent

其後溶剤を加えて低温で固体アルコールを結晶させ、之を濾別して得た従来より更に純度の良い、粗オクタデセノールが工業的に作り初められた。このものを更に蒸留によつて精製することを試みた。実験の結果は才6表に示す。又留出率と沃素価、屈折率との関係は、才3図に示す。

Table 6. Batch distillation of crude octadecenol, obtained by low temperature crystallization from solvent
Column ; Heating column, height 300 cm
Packing ; Rachig ring

Fraction number	Vacuum (mmHg)		Temperature (°C)		Yield		Iodine value	n_D^{50}
	Top	Bath	Top	Bath	Gr	%		
1	3.5	13	70	208	740	5.2	32.8	1.4392
2	〃	25	138	216	760	5.3	60.2	1.4442
3	〃	〃	145	218	1460	10.2	75.0	1.4464
4	〃	〃	155	219	1480	10.3	87.9	1.4493
5	〃	〃	158	223	1570	11.0	91.9	1.4506
6	〃	〃	162	224	1510	10.6	92.9	1.4508
7	〃	〃	165	225	1460	10.2	92.6	1.4508
8	〃	〃	167	227	1500	10.5	93.1	1.4509
9	〃	〃	169	230	1600	11.2	93.8	1.4509
10	〃	〃	171	245	990	6.9	93.7	1.4516
Res.	—	—	—	—	1250	8.7	90.1	1.4638
Original alcohols	—	—	—	—	14,320	—	85.7	1.4492

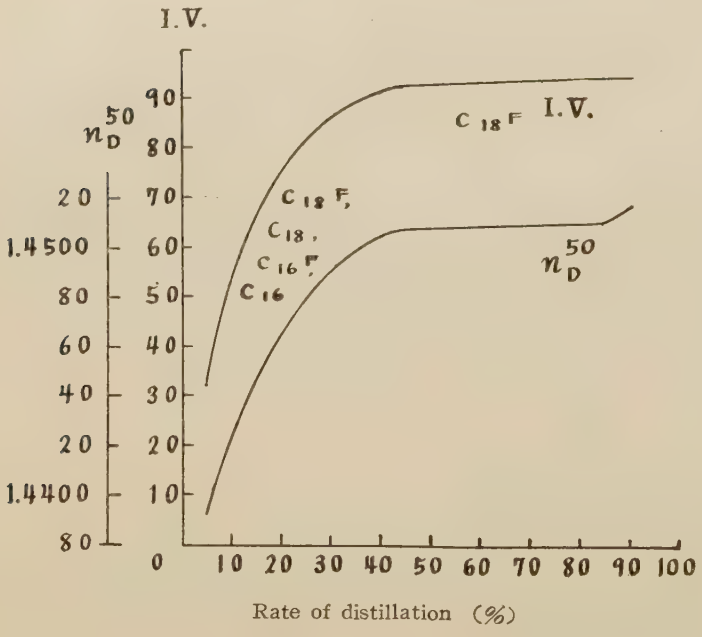


Fig. 3. Distillation curve of crude octadecenol

沃素価85.7の粗オクタデセノールを分留して、最高沃素価93.8（純度99.3%と推定）のオクタデセノールを得ることができた。又初留分約25%をCutすれば沃素価92程度の精製オクタデセノールが得られることも判つた。

以上の如くFr. 6以上の沃素価がオクタデセノールのそれと殆んど一致することから、溶剤分別粗オクタデセノール中にはオクタデカノールが殆んど含まれず、又初留部は沸点、沃素価、屈折率が低いことからヘキサデカノールが未だ多少残つており、又この部分にはヘキサデセノールも幾分混入していることが蒸留曲線から予想される。

文　　献

1) T. P. Hilditch and T. A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 47, 359T, 366T (1929)
2) H. Stage : Fette und Seifen, 53, 677 (1951)
3) T. A. Scott : Ind. Eng. Chem., 44, 172 (1952)
4) 三宅　良一：薬学, 68, 5 (1948)

§§3. 抹香アルコールの連続蒸留と曇点の問題
Continuous distillation of sperm whale alcohols and the problem of cloud point

近年油脂工業においても、連続操作の装置があらゆる部門で回分式装置と置きかえられている。筆者等は今までの実験に使用した回分式装置（一回仕込量15kg）を連続式に改造し、同時に脱ガス機と予熱機を取付けた。

この装置によつて数回の試験を行つた結果は、沃素価82の粗オクタデセノールを原料として、沃素価88の規格製品を好収率で得ることができた。しかし装置の不備な点を二三発見したので、更に改造を行つた。

改造の要点は従来の充塡物ラシツヒリングの一部を取出し、代りにマクマホン鞍型金網を詰めて相当理論段数を更に増したことゝ、自動還流調節装置を取りつけたことである。

その後この装置を使つて沃素価87以上の無色透明なオクタデセノールを好収量で得る事ができたが、続いてこの装置をフル運転して沃素価72位の液体アルコールから、一挙に沃素価85以上の粗オクタデセノールを大量生産することを試みた。

昼夜兼行の連続運転を行つてみると、小型でも性能は意外に良好であることを知り得た。この際、操作条件の決定、工程の安定状態の判定、品質の管理等を行う必要上先ず問題となつたのは、

1. 原料アルコールの組成
2. 各成分アルコール、特にオクタデセノールの蒸気圧と温度との関係
3. 各成分アルコールの屈折率と沃素価との関係
4. 沃素価と曇点との関係

等であつた。1.の問題については後章で報告するが、2, 3の項目については後日改めて報告する予定である。

4.の曇点の問題と言うのは、この装置によつて得られた粗オクタデセノールの沃素価は85前後で、溶剤分別のものと大差がないにもかゝわらず溶剤分別の粗オクタデセノールの曇点が5°C以下であるのに、蒸留で得られたものの曇点はバラツキが大きく、しかも時々8～10°Cのものが現われることである。（才7表）

Table 7. Relation between iodine value and cloud point of commercial octadecenyl alcohol

Method of purification			
Solvent extraction		Distillation	
Iodine value	Cloud point (°C)	Iodin value	Cloud point (°C)
84.3	5.0	84.5	8.0
87.0	3.0	84.2	10.0
86.6	2.0	85.9	2.0
83.0	4.0	89.0	1.0
84.5	3.0	85.0	3.0
85.6	3.5	85.6	0.0
85.6	4.0	84.4	9.0
85.0	3.0	—	—
84.0	3.0	—	—

この理由は、従来の試験結果から見て、両者の組成が違う為であろう。即ち、溶剤分別粗オクタデセノールは飽和成分としてヘキサデカノールを多く含んでいるのに対して、蒸留粗オクタデセノールはオクタデカノールを多く含んでいる為結晶の折出温度が違う事が原因であろうと考えた。

そこで先ず、初留Cut分と蒸留粗オクタデセノール分の沃素価と、登氏等りの方法によりヒドロキシル価を測定してみた。勿論これ等の試料は僅か二つのフラクションに別けたにすぎないから、3成分系と見なすのは無理である。一応4成分系として組成計算を行つてみた。

測定と組成計算の結果は才8,9表に示す。

Table 8. Analysis of the distillate and the commercial octadecenol produced by continuons distillation

Fraction	Distillate		Commercial octadecenol		
Sample number	70	80	331	337	357
Iodine value	45.0	43.2	83.6	82.2	84.1
Hydroxyl value	229.9	227.9	211.2	210.8	208.6
Mean molecular weight	244.0	246.2	265.7	266.1	269.0

Table 9. Approximate composition of the distillate and the commercial octadecenol

Composition	Distillate		Commercial octadecenol		
	No. 70	No. 80	No. 331	No. 337	No. 357
Saturated					
C_{16}	53%	49%	2%	2%	0%
C_{18}	4%	9%	11%	12%	11%
Unsaturated					
C_{16} 〒	37%	32%	8%	6%	0%
C_{18} 〒	6%	10%	80%	80%	89%

この結果を見て気付くことは、次の点である。

1. 初留 Cut 分中には、ヘキサデセノールが今まで予想していたより、かなり多量にあるらしいこと。
2. 市販蒸留粗オクタデセノール中には、11～12%位のオクタデカノールがあるらしいこと。

もし之が事実なら、改造によつて相当理論段数を十分増した筈なのに、初留 Cut 分の沃素価が 40 を超えることも、又蒸留粗オクタデセノールの曇点が高い（試料 No. 357 の曇点は13°C）事も容易に説明できる。

筆者等は、抹香アルコールの組成について再検討を要する段階に到達した。この問題の解明は少し基礎的すぎると言われるか知れないが、産業的にも十分興味あることである。

文献及び今までの実験の結果では、抹香アルコールにはヂエセノイドアルコールも殆んどないようであり、組成々分も数が少いらしい。このような場合には当然、Hilditch がながす鯨油脂肪酸メチルエステルに適用した 4 成分系組成計算法は、有効適切であろうと考えた。しかし同氏の例示している計算法は少し面倒で、その為計算のまちがいが起る心配もある。

そこで収支式を解き、次章に述べるように具体的な場合について、系統的に単純化した計算式を予め作ることにした。

文　　献

1) 登　広三・山田　利子：工化，47，15 (1944)

§§ 4. 抹香アルコールの留分組成計算法
Calculation formulae for the composition of distillated fractions of sperm whale alcohols

筆者等は前記の過程において、

(1) ウインターリングによる液体アルコールと固体アルコールの分離、

(2) 低温溶剤分別法による粗オクタデセノールの製造、

(3) 粗オクタデセノールの蒸留による精製、

等を行う際、原料の抹香アルコールや二次加工されたアルコール製品の組成を知らなければ、最適の操作条件は決定できないし、又製品の規格も単に沃素価や曇点等で保証すると種々の矛盾がおこることを知つた。種々の製品の組成を調べる必要が生じたのである。

分留によつて留分の組成を決定するには、少くとも沃素価の外にもう一つの測定値が必要である。脂肪酸エステルの組成計算における鹸化価に対応するものは、抹香アルコールの場合ヒドロキシル価、又はそのアセテートの鹸化価である。しかし我々の試験、研究の対象はアルコールそのものであつてアセテートではない。実験、計算の手数から見ても、アルコールをそのまゝ蒸留して組成を短期間に知り実際に利用したいと考えた。

そこで登等[1]の方法に従つて、ヒドロキシル価を測定して組成を計算することにした。

此の際沃素価とヒドロキシル価を測れば、計算機を用いて誰でも簡単で正確にできる組成の計算式を作つたので、以下此の章において報告する。

§ 1. 飽和及びモノエセノイドアルコールからなる4成分系留分組成計算式
Calculation formulae for the composition of fractions consisted of four constituents

Hilditch[3]はその著書中に実例（Fraction 10, table 108, p. 498）を示して、脂肪酸メチルエステルの飽和及びモノエセノイドからなる4成分系留分組成計算法を述べている。しかしそのまゝでは計算の手続きが煩雑すきて非能率的である。

筆者等は抹香アルコールの組成を調べるに当つて、物質収支式と同氏が脂肪酸メチルエステルに対して設けた仮定とから、各成分に対する解を別に求め、更に具体的な組成計算式を作つた。

Jones等[4]も脂肪酸メチルエステル3成分系について解を提出しているが、計算式までは作つていない。

抹香アルコール留分の4成分系に対して成立つ収支式は次の三つである。

$$A+B+C+D=y \qquad (1)$$

$$IaA+IbB=\bar{I}\cdot y \qquad (2)$$

$$OaA+ObB+OcC+OdD=\bar{O}\cdot y \qquad (3)$$

但し、

A ： 留分中における C_2n のモノエセノイドアルコールの重量又は%

B ： 留分中における $C_2(n+1)$ のモノエセノイドアルコールの重量又は%

C ： 留分中における C_2n の飽和アルコールの留分中における重量又は%

D ： 留分中における $C_2(n+1)$ の飽和アルコールの留分中における重量又は%

y ： 同留分の重量又は100%

Ia ： A成分の理論沃素価

Ib ： B成分の理論沃素価

$\bar{I}$ ： 同留分の実測沃素価

Oa ： A成分の理論ヒドロキシル価

Ob ： B成分の理論ヒドロキシル価

Oc ： C成分の理論ヒドロキシル価

Od ： D成分の理論ヒドロキシル価

$\bar{O}$ ： 同留分の実測ヒドロキシル価

前述の3式に適用される Hilditch の仮定は、次の二式で表わし得るものである。

$$OaA+ObB=\bar{O}\ (A+B) \qquad (4)$$

$$OcC+OdD=\bar{O}\ (C+D) \qquad (5)$$

解)

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\cdot(\bar{O}-Ob)}{\bar{O}\cdot(Ia-Ib)-(IaOb-IbOa)}=\frac{\bar{I}\cdot y\cdot(\bar{O}-Ob)}{\bar{O}\ (Ia-Ib)}$$

但し沃素価、ヒドロキシル価の定義により、IaOb=IbOb である。

$$B=\frac{\bar{I}\cdot y\ (Oa-\bar{O})}{\bar{O}\ (Ia-Ib)}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)]\ (\bar{O}-Od)}{Oc-Od}$$

$$D=\frac{[y-(A+B)]\ (Oc-\bar{O})}{Oc-Od}$$

又 Hilditch の仮定が成立つため、必要にして十分な条件は次の通りである。

$Oa-Oc=Ob-Od=O$, $Oa-Oc=Od-Ob=O$, $A/B=C/D$

上記の解に1953年改訂の万国原子量表[9]（炭素、ヨードのの原子量が改められている）によつて、各成分アルコールの分子量を求め、これによつて計算したそれらの沃素価、ヒドロキシル価の理論値（第9表）を入れたものが次に示す計算式である。

Table 9. Molecular weight, theoretical hydroxyl value and iodine value of the higher alcohols

Alcohols		Molecular weight	Hydroxyl value	Iodine value
Saturated				
Tetradecanol	C_{14}	214.394	261.71	0
Hexadecanol	C_{16}	242.448	231.42	0
Octadecanol	C_{18}	270.502	207.42	0
Eicosanol	C_{20}	298.556	187.93	0
Docosanol	C_{22}	326.610	171.79	0
Unsaturated (monoethenoid)				
Tetradecenol	C_{14}	212.378	264.19	119.51
Hexadecenol	C_{16}	240.432	233.36	105.57
Octadecenol	C_{18}	268.486	208.98	94.54
Eicosenol	C_{20}	296.540	189.21	85.59
Docosenol	C_{22}	324.594	172.86	78.20
Unsaturated (diethenoid)				
Eicosdienol	C_{20}	294.524	190.50	172.36
Docosdienol	C_{22}	322.578	173.94	157.37

1. C_{14}〒 (A), C_{16}〒 (B), C_{14} (C), C_{16} (D) の4成分系

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\ (\bar{O}-233.36)}{13.945\cdot\bar{O}},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\ (264.19\cdot\bar{O})}{13.945\ \bar{O}}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)]\ (\bar{O}-231.42)}{30.282},\qquad D=\frac{[y-(A+B)]\ (261.71-\bar{O})}{30.282}$$

2. C_{16}〒 (A), C_{18}〒 (B), C_{16} (C), C_{18} (D) の4成分系

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\ (\bar{O}-208.98)}{11.030\cdot\bar{O}},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\ (233.36-\bar{O})}{11.030\cdot\bar{O}}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)](\bar{O}-207.42)}{24.001},\qquad D=\frac{[y-(A+B)](231.42-\bar{O})}{24.001}$$

3. C_{18}〒 (A), C_{20}〒 (B), C_{18} (C), C_{20} (D) の4成分系

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\ (\bar{O}-189.21)}{8.944\cdot\bar{O}},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\ (208.98-\bar{O})}{8.944\cdot\bar{O}}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)](\bar{O}-187.93)}{19.491},\qquad D=\frac{[y-(A+B)](207.42-\bar{O})}{19.491}$$

4. C_{20}〒 (A), C_{22} (B), C_{20} (C), C_{22} (D) の4成分系

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\ (\bar{O}-172.86)}{7.398\cdot\bar{O}},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\ (189.21-\bar{O})}{7.398\cdot\bar{O}}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)](\bar{O}-171.79)}{16.142},\qquad D=\frac{[y-(A+B)](187.93-\bar{O})}{16.142}$$

§ 2. モノ及びヂエセノイドの不飽和アルコールのみからなる4成分系の組成計算式

分留を行うと、時に C_{20}, 及び C_{22} のモノ及びヂエセノイドの不飽和アルコールのみからなると思われる残留部が得られることがある。しかも C_{20} 以上の留分に多くみられる C_{20} 以下のヂエセノイドアルコールは未だ知られていない。この場合も収支式に対して、Ic≒2 Ia, Id≒2Ib と言う条件を与えれば、次の近似的な解が得られる。

$$A\fallingdotseq(\bar{O}-Ob)\left\{\frac{2}{Oa-Ob}-\frac{\bar{I}}{\bar{O}\ (Ia-Ib)}\right\}\cdot y$$

$$B\fallingdotseq(Oa-\bar{O})\left\{\frac{2}{Oa-Ob}-\frac{\bar{I}}{\bar{O}\ (Ia-Ib)}\right\}\cdot y$$

$$C\fallingdotseq\frac{[y-(A+B)](\bar{O}-Od)}{Oc-Oa},\qquad D\fallingdotseq\frac{[y-(A+B)](Oc-\bar{O})}{Oc-Oa}$$

但し、A ： 留分中における C_2 n のモノエセノイドアルコールの重量又は%。

B ： 留分中における C_2 (n+1) のモノエセノイドアルコールの重量又は%。

C ： 留分中における C_2 n のヂエセノイドアルコールの重量又は%。

D ： 留分中における C_2 (n+1) のヂエセノイドアルコールの重量又は%。

Oa, Ob, Oc, Od : A, B, C, D 成分の理論ヒドロキシル価。

$\bar{O}$ ： 同留分の実測ヒドロキシル価。

Ia, Ib, Ic, Id : A, B, C, D 成分の理論沃素価。

$\bar{I}$ ： 同留分の実測沃素価。

y ： 同留分の重量又は 100%

1. C_{20}〒 (A), C_{22}〒 (B), C_{20}〒〒 (C), C_{22}〒〒 (D) の不飽和4成分系

$$A=(\bar{O}-172.86)(0.12230-\bar{I}/\bar{O}\cdot 1.3517)\cdot y$$

$$B=(189.21-\bar{O})(0.12230-\bar{I}/\bar{O}\cdot 1.3517)\cdot y$$

$$C=\frac{[y-(A+B)](\bar{O}-173.94)}{16.568},\qquad D=\frac{[y-(A+B)](190.50-\bar{O})}{16.568}$$

§ 3. 3成分系留分組成計算式
Calculation formulae for the composition of fractions consisted of three constituents

実際に精密分留を行つて得た留分に4成分系組成計算法を適用すると、その中の1成分が負になるような場合が、きわめて稀にではあるが起ることがある。このような留分は3成分系と見なしてさしつかえない。又このような留分が実際に得られると言う事は、他の留分が4成分以上を含まないと言う消極的な裏付けにもなるわけで

ある。

高級飽和アルコールの沸点と真空度の関係については Stage[6] が、同じくアセテートについては Shigley[7] 等が、又不飽和のオクタデセノールについては外山氏[8] が報告している。これによれば C_{2n} と $C_{2(n+1)}$ のアルコールの沸点は、同一真空下で約20°C, 又 C_{18} 不飽和アルコールの沸点は C_{18} 飽和アルコールより 1°C 位低い。従つて抹香アルコールのある留分が3成分のみからなるとする場合においても、次の三種類の組合せが最も普通に現われるものと考えられる。

(1) C2n の飽和、C2(n+1) の不飽和、C2(n+1) の飽和からなる系

(2) C2n の不飽和、C2n の飽和、C2(n+1) の不飽和からなる系

(3) 特殊な場合として不飽和のみの3成分系（C_{18} のヂエセノイドは未だ知られていないから C_{18}, C_{20} のモノエセノイドアルコールと C_{20} のヂエセノイドアルコールからなるものとすべき留分。）

これらについて具体的な計算式を作つておけば便利であるが、其には次の収支式の一般解を求めておくときわめて都合が良い。

$$A+B+C=1 \qquad (1)$$

$$OaA+ObB+OcC=\bar{O} \qquad (2)$$

$$IaA+IbB+IcC=\bar{I} \qquad (3)$$

解）

$$D=\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ Oa & Ob & Oc \\ Ia & Ib & Ic \end{vmatrix} = ObIc+OaIb+OcIa-ObIa-OaIc-OcIb$$

$$D_1=\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \bar{O} & Ob & Oc \\ \bar{I} & Ib & Ic \end{vmatrix} = ObIc+Oc\bar{I}+\bar{O}Ib-Ob\bar{I}-OcIb-\bar{O}Ic$$

$$D_2=\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ Oa & \bar{O} & Oc \\ Ia & \bar{I} & Ic \end{vmatrix} = \bar{O}Ic+OcIa+Oa\bar{I}-\bar{O}Ia-Oc\bar{I}-OaIc$$

$$D_3=\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ Oa & Ob & \bar{O} \\ Ia & Ib & \bar{I} \end{vmatrix} = Ob\bar{I}+\bar{O}Ia+\bar{O}aIb-ObIa-Oa\bar{I}-\bar{O}aIb$$

において $A=\frac{D_1}{D}$, $B=\frac{D_2}{D}$, $C=\frac{D_3}{D}$ がその解である。

Ⅱ－1. 不飽和のみからなる3成分系留分組成計算式

前記の解はそのまゝ不飽和のみの3成分系に当てはまる。

1. C_{18} (A), C_{20} (B) のモノエセノイド、C_{20} (C) のヂエセノイドアルコールからなる3成分系

この場合は沃素価、ヒドロキシル価の定義により、$IaOb=IbOa$, $IcOb=2IbOc$, $IcOa=2IaOc$ である。前記の解を整理して、

$$A=\frac{\bar{O}(IbIc)+\bar{I}(Oc-Ob)+IbOc}{Oc(Ib-Ia)}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{O}(Ic-Ia)+\bar{I}(Oa-Oc)-IaOc}{Oc(Ib-Ia)}\cdot y$$

$$C=\frac{\bar{O}(Ia-Ib)+\bar{I}(Ob-Oa)}{Oc(Ib-Ia)}\cdot y$$

之に沃素価、ヒドロキシル価の理論値を入れると、

$$A=\frac{86.77\,\bar{O}-1.30\,\bar{I}-16306.0}{1703.9}\cdot y$$

$$B=\frac{18009.87-77.82\,\bar{O}-18.48\,\bar{I}}{1703.9}\cdot y$$

$$C=\frac{19.77\,\bar{I}-8.944\,\bar{O}}{1703.9}\cdot y$$

Ⅱ－2. C2n の飽和（A），C2（n＋1）の不飽和（B），C2（n＋1）の飽和（C）からなる3成分系

前記の一般解において、Ia＝0，Ic＝0 であるから計算式は更に簡単になる。

$$A=\frac{Ib\,(\bar{O}-Ob)+\bar{I}\,(Oc-Ob)}{Ib\,(Oa-Oc)}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{I}\cdot y}{Ib}$$

$$C=\frac{Ib\,(Oa-\bar{O})+\bar{I}\,(Ob-Oa)}{Ib\,(Ob-Oc)}\cdot y$$

具体的には

1. C_{14}（A），C_{16}ヒ（B），C_{16}（C）の3成分系

$$A=\frac{105.57\,(\bar{O}-231.42)-1.94\,\bar{I}}{3196.8}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{I}}{105.57}\cdot y$$

$$C=\frac{105.57\,(261.71-\bar{O})-28.34\,\bar{I}}{3196.8}\cdot y$$

2. C_{16}（A），C_{18}ヒ（B），C_{18}（C）の3成分系

$$A=\frac{94.54\,(\bar{O}-207.42)-1.56\,\bar{I}}{2269.0}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{I}}{94.54}\cdot y$$

$$C=\frac{94.54\,(231.42-\bar{O})-22.44\,\bar{I}}{2269.0}\cdot y$$

3. C_{18}（A），C_{20}ヒ（B），C_{20}（C）の3成分系

$$A=\frac{85.59\,(\bar{O}-187.93)-1.28\,\bar{I}}{1668.3}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{I}}{85.59}\cdot y$$

$$C=\frac{85.59\,(207.42-\bar{O})-18.21\,\bar{I}}{1668.3}\cdot y$$

Ⅱ－3. C2n の不飽和（A），C2n の飽和（B），C2（n＋1）の不飽和（C）からなる3成分系

前記の解において Ib＝0 とすれば良い。即ち、

$$A=\frac{\bar{I}\,(Oc-Ob)+Ic\,(Ob-\bar{O})}{Ob\,(Ic-Ia)}\cdot y$$

$$B=\frac{\bar{I}\,(Oa-Oc)+\bar{O}\,(Ic-Ia)}{Ob\,(Ic-Ia)}\cdot y$$

$$C=\frac{\bar{I}\,(Ob-Oa)+Ia\,(\bar{O}-Ob)}{Ob\,(Ic-Ia)}\cdot y$$

1. C_{14}ヒ（A），C_{14}（B），C_{16}ヒ（C）の3成分系

$$A = \frac{28.34\,\bar{I} - 105.57\,(261.71 - \bar{O})}{3649.5} \cdot y$$

$$B = \frac{13.95\,O - 30.83\,\bar{I}}{3649.5} \cdot y$$

$$C = \frac{2.48\,\bar{I} + 119.51\,(261.71 - O)}{3649.5} \cdot y$$

2. C_{16}酸 (A), C_{16} (B), C_{18}酸 (C) の3成分系

$$A = \frac{22.44\,\bar{I} - 94.54\,(231.42 - \bar{O})}{2552.6} \cdot y$$

$$B = \frac{11.03\,\bar{O} - 24.38\,\bar{I}}{2552.6} \cdot y$$

$$C = \frac{1.94\,\bar{I} + 105.57\,(231.42 - \bar{O})}{2552.6} \cdot y$$

3. C_{18}酸 (A), C_{18} (B), C_{20}酸 (C) の3成分系

$$A = \frac{18.21\,\bar{I} - 85.59\,(207.42 - \bar{O})}{1855.2} \cdot y$$

$$B = \frac{8.95\,\bar{O} - 19.77\,\bar{I}}{1855.2} \cdot y$$

$$C = \frac{1.56\,\bar{I} + 94.54\,(207.42 - \bar{O})}{1855.2} \cdot y$$

三つの場合を想定して計算式を作つたが、ある留分に対してその中のどれを適用するかは、4成分系組成計算法で求めたその前後の留分の組成によつて決定される。

実例は次章の市販脳油アルコール(2)の Fr. 4, 5, 11 に見られる。

§4. 飽和のみの2成分系留分組成計算式
Calculation formulae for the composition of fractions consisted of two saturated constituents

この様な留分は勿論、極度水添を行つた硬化抹香アルコールを分留した場合において得られる。現在此の種の製品も市販されているから一応計算式を作つてみた。

物質収支式

$$A + B = y$$

$$OaA + ObB = \bar{O} \cdot y$$

解)

$$A = \frac{\bar{O} - Ob}{Oa - Ob} \cdot y, \qquad B = \frac{Oa - \bar{O}}{Oa - Ob} \cdot y$$

具体的な計算式は

1. C_{14} (A), C_{16} (B) の飽和2成分系

$$A = \frac{\bar{O} - 231.42}{30.282} \cdot y, \qquad B = \frac{261.71 - \bar{O}}{30.282} \cdot y$$

2. C_{16} (A), C_{18} (B) の飽和2成分系

$$A = \frac{\bar{O} - 207.42}{24.001} \cdot y \qquad B = \frac{231.42 - \bar{O}}{24.001} \cdot y$$

3. C_{18} (A), C_{20} (B) の飽和2成分系

$$A = \frac{\bar{O} - 187.93}{19.491} \cdot y \qquad B = \frac{207.42 - \bar{O}}{19.491} \cdot y$$

4. C_{20} (A), C_{22} (B) の飽和2成分系

$$A = \frac{\bar{O} - 171.79}{16.142} \cdot y \qquad B = \frac{187.93 - \bar{O}}{16.142} \cdot y$$

§ 5. 重量%からモル分率への換算式 Calculation formulae of molar fraction from weight %

化学的な諸計算を行う場合には、重量%をモル分率に換算する必要がしばしば起る。その換算式を抹香アルコールの場合について簡易化してみた。

1. 4成分系の換算式

$$Am = \frac{A}{ma\left(\frac{A}{ma} + \frac{B}{mb} + \frac{C}{mc} + \frac{D}{md}\right)}$$

$$Bm = \frac{B}{mb\left(\frac{A}{ma} + \frac{B}{mb} + \frac{C}{mc} + \frac{D}{md}\right)}$$

$$Cm = \frac{C}{mc\left(\frac{A}{ma} + \frac{B}{mb} + \frac{C}{mc} + \frac{D}{md}\right)}$$

$$Dm = \frac{D}{md\left(\frac{A}{ma} + \frac{B}{mb} + \frac{C}{mc} + \frac{D}{md}\right)}$$

但し、A, B, C, D は各成分アルコールの重量%

Am, Bm, Cm, Dm は各成分のモル分率

ma, mb, mc, md は各成分の分子量

こゝで、1/ma, 1/mb 等の成分アルコールの分子量の逆数を求めておけば、上式の（ ）内の値は容易に計算できる。

Table 10. Reciprocals of the molecular weight of sperm whale component alcohols

	Saturated alcohols		Unsaturated alcohols	
			(Monoethenoid)	
Reciprocals of the molecular weght of alcohols	$1/C_{14}$	4654×10^{-6}	$1/C_{14}$ ⊢	4709×10^{-6}
	$1/C_{16}$	4125×10^{-6}	$1/C_{16}$ ⊢	4159×10^{-6}
	$1/C_{18}$	3697×10^{-6}	$1/C_{18}$ ⊢	3725×10^{-6}
	$1/C_{20}$	3350×10^{-6}	$1/C_{20}$ ⊢	3372×10^{-6}
			$1/C_{22}$ ⊢	3081×10^{-6}
			(Diethenoid)	
			$1/C_{20}$ ⊢⊢	3395×10^{-6}
			$1/C_{22}$ ⊢⊢	3100×10^{-6}

又、上式において 1/ma=Oa/56108, 1/mb=Ob/56108, 1/mc=Oc/56108, 1/md=Od/56108 及びOaA+ObB+OcC+OdD=100・$\bar{O}$であるから、次の様に現わすことができる。

$Am = Oa \cdot A/100 \cdot \bar{O}$, $Bm = Ob \cdot B/100 \cdot \bar{O}$, $Cm = OcC/100 \cdot \bar{O}$, $Dm = Od \cdot D/100 \cdot \bar{O}$

即ち成分アルコールの理論ヒドロキシル価と、留分の実測ヒドロキシル価を使えば、きわめて簡単な換算式が得られる。

1. C_{14}⊢ (A), C_{16}⊢ (B), C_{14} (C), C_{16} (D) の4成分系

$Am = 2.6419 \cdot A/\bar{O}$　　$Bm = 2.3336 \cdot B/\bar{O}$

$Cm = 2.6171 \cdot C/\bar{O}$　　$Dm = 2.3142 \cdot D/\bar{O}$

2. C_{16}〒 (A), C_{18}〒 (B), C_{16} (C), C_{18} (B) の4成分系

$Am=2.3336 \cdot A/\bar{O}$, $Bm=2.0898 \cdot B/\bar{O}$,

$Cm=2.3142 \cdot C/\bar{O}$, $Dm=2.0742 \cdot D/\bar{O}$

3. C_{18}〒 (A), C_{20}〒 (B), C_{18} (C), C_{20} (D) の4成分系

$Am=2.0898 \cdot A/\bar{O}$, $Bm=1.8921 \cdot B/\bar{O}$,

$Cm=2.0742 \cdot C/\bar{O}$, $Dm=1.8793 \cdot C/\bar{O}$

4. C_{20}〒 (A), C_{22}〒 (B), C_{20}〒〒 (C), C_{22}〒〒 (D) の4成分系

$Am=1.8921 \cdot A/\bar{O}$, $Bm=1.7286 \cdot B/\bar{O}$,

$Cm=1.9050 \cdot C/\bar{O}$, $Dm=1.7394 \cdot D/\bar{O}$

2. 3成分系の換算式

4成分系換算式において、指定された3成分について計算すればよい。但し

$A+B+C=100\%$ 又は $B+C+D=100\%$

3. 2成分系の換算式

4成分系換算式を用いて、指定された2成分のみを計算すれば良い。飽和のみの2成分系では、Cm, Dm を計算すれば良い。但し$C+D=100\%$である。

文　　献

1) 登　広三・山田　利子：工化, 47, 15 (1944)

2) 三宅　良一：薬学雑誌, 68, 5 (1948)

3) T. P Hilditch : The Chemical Constitution of Natural Fats, London Chapman & Hall Ltd., P. 506 (1949)

4) E. W. Jones and M. A. Maclean : J. Am. Oil. Chem. Soc., 31, 473 (1954)

5) J. Am. Chem. Soc., 76, 2033 (1954)

6) H. Stage : Fette und Seifen. 53, 677 (1951)

7) J. W. Shigley, C. W Bonhorst et al : J. Am. Oil Chem. Soc., 32, 213 (1955)

8) 外山　修之：工化, 27, 333 (1925)

§§ 5. 抹香アルコール各種市販品の組成
Composition of commercial products of sperm whale alcohol

抹香アルコール中で最も特色のある成分はオクタデセノール（オレイルアルコール）である。かゝる不飽和アルコールは、Na 還元法以外の方法では未だ工業的に得られていない。これの不飽和、液体と言う特色を強調することは、抹香アルコールひいては抹香鯨油の新用途開拓、需要拡大の一手段であると考え、前述の如くウインターリングや溶剤分別による液体アルコール製造が始まり、純度も次第に良いものが得られるようになつた。

ある程度の純度を有する単体成分が容易に入手できるようになると、その製品そのもの、或は又その誘導体の特色も認識され、更に純度の高いものが要求されるに至つた。要するに近代の化学工業用原料としての重要な条件は、(1)純度良く、(2)品質が一定で、(3)容易に大量に入手できると言うことである。

工業的に大量生産を行う為に、装置の設計や改造をしたり、工程を科学的、経済的に管理したり、製品の品質の均等化、或は向上を図るには、鯨油及び体油から酸化蒸留によつて得られる原料アルコールや、其後各工程の処理を受けた製品や副産物の組成を予め知つておく必要があると考えたことは前章に述べた通りである。

上記のものゝ組成を精密分留によつて調べた結果を次に報告する。

§ 1. 試験装置及び方法

分留装置：

§§ 3 で述べた連続蒸留装置はコックを閉じれば回分蒸留も行い得るものである。以下一連の試験の間には分留塔内の充塡物が次第に増強された為、相当理論段数は初期と後半期でかなり違つている。又第 2 次改造後は自動還流調節装置も取つけられ、分留効果は一層よくなつている。仕事の勤機や性質上、大型装置を用いて大量の各分を得たことが此の試験の特長である。

組成の計算：

特別な場合に 2 成分系、3 成分系の組成計算法を用いた外は、すべて§§4, §1の 4 成分系組成計算式によつた。

§ 2. 市販抹香脳油アルコールの組成
Composition of sperm whale head alcohols

それぞれ異つたロットから得た近海産抹香脳油アルコール 3 試料について、夫々分留を行い組成を決定した。

〔1〕 脳油アルコール（試料 1 ）の組成

分留の条件及び留分の分析値は第11表に示す通りであつた。

Table 11. Fractional distillation of commercial sperm head alcohol – 1 –
Vacuum ; 4.5 mmHg, Packing ; Rachig ring

Fraction	Boiling point (°C)	Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
		Gr	%			
1	～146	820	5.9	18.9	237.7	236.0
2	～149	1620	11.6	15.2	236.3	237.4
3	～155	1570	11.3	23.4	230.8	243.1
4	～159	1570	11.3	35.5	228.0	246.1
5	～163	1570	11.3	41.6	223.7	250.8
6	～165	1620	11.6	42.8	223.4	251.2
7	～167	1580	11.4	51.5	217.8	257.6
8	～169	1580	11.4	57.6	212.3	264.3
9	～170	760	5.5	63.9	211.4	265.4
10	～171	600	4.3	71.4	209.9	267.3
Res.	—	620	4.5	84.9	203.4	275.9
Original alcohol		13,910	—	40.5	223.4	251.2

又組成は次の様に計算された。（第12表）

Table 12. Composition of commercial sperm head alcohol -1-

Fraction	Saturated alcohols				Unsaturated alcohols			
	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
1	141	535			20	124		
2	224	1166			22	208		
3		1187	30			315	38	
4		883	146			421	120	
5		628	296			389	257	
6		622	311			405	282	
7		327	427			298	528	
8		129	503			128	820	
9		42	210			50	458	
10		15	133			17	435	
Res.			37	10			411	162
Total(gr)	365	5534	2093	10	42	2355	3349	162
Weight %	2.6	39.8	15.0	0.1	0.3	16.9	24.1	1.2

脳油各成分アルコールの留出率と、仕込全量の留出率との関係は第4図に示す。

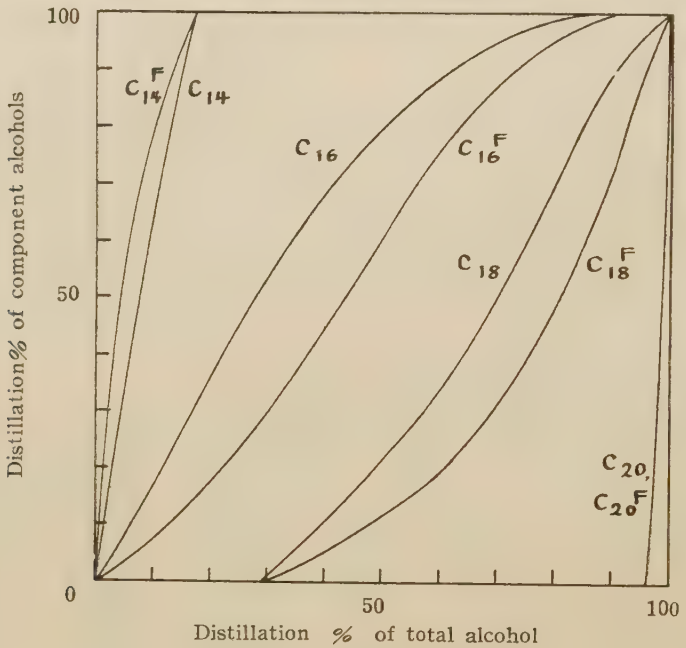


Fig. 4. Distillation curve of component alcohols (head alcohol -1-)

〔2〕 市販脳油アルコール（試料2）の組成

蒸留塔からラシヒリングの一部を取出し、その代りにマクマホンの鞍型金網（8,000個）を充填した。又自動還流調節装置も取付けた。これで分留効果も上り操作も大変楽になつた。

分留の条件及び留分の分析結果は第13表に示す。

Table 13. Fractional distillation of commercial sperm head alcohol -2-
Vacuum ; 1 mmHg, Reflux ratio ; 1 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing (8,000 Pieces)

Fraction	Boiling point (°C)	Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
		Gr	%			
1	~143	470	4.7	23.2	249.1	225.3
2	~146	580	5.8	10.6	246.6	227.5
3	~148	960	9.6	19.2	234.3	239.5
4	~149	1120	11.2	17.9	232.3	241.5
5	~150	1030	10.3	18.3	231.5	242.4
6	~151	920	9.2	17.7	231.2	242.7
7	~153	1000	10.0	34.5	225.9	248.4
8	~155	1000	10.0	75.6	213.2	263.2
9	~157	940	9.4	83 6	209.7	267.6
10	~158	840	8.4	85.0	209.3	268.1
11	~158	400	4.0	84.4	208.5	269.1
Res.	—	730	7.3	87.3	198.7	282.4
Original alcohol		10,000	—	43.0	222.2	252.5

又計算されに組成は才14表に示す通りである。

Table 14. Composition of commercial sperm head alcohol -2-

Fraction	Saturated alcohols				Unsaturated alcohols			
	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
1	219	155			49	47		
2	261	264			24	31		
3	75	711			5	169		
4 *	19	911				190		
5 *		850				169		
6		758	6			142	14	
7		510	152			234	104	
8		52	164			135	649	
9		11	100			24	805	
10		7	79			9	745	
11 *			43				351	6
Res.			11	9			341	369
Total(gr)	574	4229	555	9	78	115	3020	375
Weight %	5.7	42.3	5.6	0.1	0.8	11.5	30.2	3.8

* Fractions consisted of three components

試料全体アルコールの留出率と、各成分アルコールの留出率との関係は才5図に示す通りである。

前試験の図と対比すれば、充塡物の増強によつて非常に分留効果が上つたことが判る。又その結果、前試験では見られなかつた、3成分系の留分が得られたのもこの試験の特色である。それにしても炭素数の等しい飽和、不飽和の両成分を蒸留によつて分けることはきわめて困難のように見受けられる。

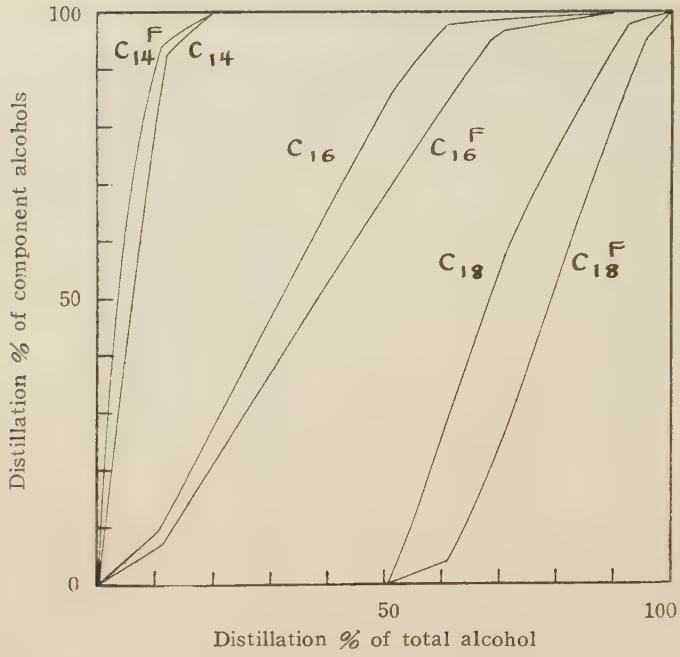


Fig. 5. Distillation curve of component alcohols (head alcohol -2-)

〔3〕 市販脳油アルコール（試料3）の組成

前回よりも更にマクマホン充塡物を増加して（18,000個）市販脳油アルコールを蒸留し、組成を調べてみた。分留の条件、留分の分析の結果は才15表に示す通りであつた。

Table 15. Fractional distillation of commercial sperm head alcohol -3-
Vacuum ; 7.0 mmHg, Reflux ratio ; 1 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing (18,000 pieces)

Fraction	Temperature		Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top(°C)	Bath(°C)	Gr	%			
1	~144	~200	710	4.8	22.2	237.2	236.5
2	~147	〃	500	3.4	13.4	239.8	234.0
3	~162	~209	1100	7.5	17.1	233.6	239.2
4	~163	~215	1080	7.3	20.7	228.7	245.4
5	~164	~220	1100	7.5	21.1	227.8	246.3
6	~167	〃	1100	7.5	30.0	225.5	248.8
7	~170	~225	1100	7.5	29.3	224.8	249.6
8	~174	~230	950	6.5	31.0	223.0	251.6
9	~175	~237	1150	7.8	41.8	220.3	254.7
10	~181	〃	900	6.1	55.9	216.3	259.4
11	~185	~241	1400	9.5	71.0	212.2	264.5
12	~188	〃	1360	9.2	80.8	211.2	265.7
13	~190	〃	960	6.5	82.1	209.9	267.3
14	~192	〃	1200	8.1	82.9	207.0	271.1
Res.	—	—	130	0.9	88.6	183.1	306.4
Original alcohol			14,740	—	47.7	220.4	254.6

計算された組成は次16表に試料3として示した。

1. 市販近海産抹香脳油アルコールの組成を3試料について調べた。結果を綜合してみると、次16表の通りである。

Table 16. Composition of commercial sperm head alcohols (weight %)

Component alcohols	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Saturated			
C_{14}	2.6	5.6	2.2
C_{16}	39.8	42.5	36.0
C_{18}	15.0	5.6	14.5
C_{20}	0.1	0.1	Trace
Unsaturated (monoethenoids)			
C_{14}	0.3	0.8	0.3
C_{16}	16.9	11.6	13.2
C_{18}	24.1	30.1	32.2
C_{20}	1.2	3.8	1.2
C_{22}	—	—	0.3
(Diethenoids)			
C_{20}	—	—	Trace
C_{22}	—	—	Trace

同じ脳油アルコールとして市販されているものでも、試料間でかなり組成にちがいのあることが判る。

2. 得られた結果の中、注目すべき点は筆者等が既に予期した通り従来の文献値[1),2),3),4)]に比して、不飽和のヘキサデセノール及び飽和のオクタデカノールが意外に多いと言うことである。

又その分だけヘキサデカノールとオクタデセノールがやゝ少なくなつていることが認められる。

3. 試料3においては、Fr.1 の方が Fr.2 よりもヒロドキシル価が低くなつている。これは分留や分析の誤りではなくて、微量の炭化水素（元来抹香鯨油中に存在するものか、鹸化蒸留の際に生成するものか不明であるが）が、Fr.1 中に留出している為ではないかと思われる。試料1,2の分留に際しては、このような現象は認められなかつたが、その当時はマクマホン充塡物の数が少なかつた為であろう。

§3. 市販体油アルコールの組成
Composition of commercial body alcohols

別のロットからとつた近海産抹香体油アルコール2試料についてその組成を調べてみた。

〔1〕 市販体油アルコール（試料1）の組成

分留の条件、留分々折の結果は次17表に、組成の計算結果は次18表に示す。

Table 17. Fractional distillation of commercial sperm body alcohol - 1 -
Vacuum ; 2.0 mmHg
Reflux ratio ; 2 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Bath	Gr	%			
1	~150	~198	810	5.6	22.5	230.3	243.6
2	~157	~200	820	5.7	22.4	229.9	244.0
3	~163	~206	1350	9.3	26.2	226.0	248.3
4	~166	~208	1450	10.0	35.4	226.2	248.0
5	~169	~211	1400	9.7	47.4	223.4	251.2
6	~174	~215	1420	9.8	57.0	218.1	257.3
7	~175	~217	1470	10.2	68.5	213.3	263.0
8	~180	~228	1510	10.5	76.6	212.0	264.7
9	~185	~230	1520	10.5	81.7	208.5	269.1
10	~187	~232	900	6.2	81.0	205.2	273.4
11	~189	~233	870	6.0	81.1	204.4	274.5
Res.	—	~	920	6.4	95.6	179.7	312.3
Original alcohol			14,440	—	61.8	219.0	256.3

Table 18. Composition of commercial sperm body alcohol - 1 -

Fraction	Saturated alcohols			Unsaturated alcohols					
				Monoethenoids				Diethenoids	
	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}	C_{20}	C_{22}
1	606	29		153	22				
2	604	40		151	25				
3	778	226		241	105				
4	743	205		354	148				
5	495	248		388	269				
6	267	332		306	515				
7	105	321		184	860				
8	58	245		148	1059				
9 *		205			1296	19			
10		100	13		636	151			
11		89	16		587	178			
Res.*						317	443	66	94
Total (gr)	3656	2040	29	1925	5522	665	443	66	94
Weight %	25.3	14.1	0.2	13.3	38.2	4.6	3.1	0.5	0.7

但し、Fr. 9 は4成分系として計算したその前後の留分の組成からみて、飽和1成分（C_{18}）、不飽和2成分（C_{18}, C_{20}）として計算した。又残留部の組成はモノエセノイド2成分、ヂエセノイド2成分の4成分系として計算した。

〔2〕 市販体油アルコール（試料2）の組成

近海産抹香体油アルコールの、別のロットから得られた試料について、同じく分留によりその組成を調べてみた。蒸留の条件と分析の結果は才19表に示す。

Table 19. Fractional distillation of commercial sperm body alcohol -2-
Vacuum ; 1 mmHg
Reflux ratio ; 1 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Bath	Gr	%			
1	~150	~204	550	5.6	24.3	228.8	245.2
2	~152	~205	1020	10.3	21.9	231.6	242.3
3	~153	~207	1000	10.1	24.0	231.3	242.6
4	~154	~210	980	9.9	24.6	227.5	246.6
5	~160	~215	1010	10.2	52.5	218.5	256.8
6	~162	~216	900	9.1	80.2	210.7	266.3
7	~163	~217	980	9.9	82.2	210.6	266.5
8	~163	~219	1000	10.1	83.7	209.6	267.8
9	~164	~225	910	9.2	83.2	209.5	267.8
10	~165	~231	650	6.6	79.8	210.0	267.2
Res.	—	—	860	8.7	91.8	186.8	300.4
Original alcohol			9,860	—	59.1	217.4	258.1

組成を計算した結果は才20表に試料2として示す。

この試料においては脳油アルコールの試料と同じく、Fr.1の方が、Fr.2よりもヒドロキシル価が低くなつている。これは分留や分析の誤りでなくて、少量の炭化水素が初留分中に留出していることを示すものである。試料1においてはマクマホン充塡物の数がまだ少なかつたので、この様な現象ははつきり認められなかつたのであろう。以上の結果をまとめてみると次の通りである。(才20表)

Table 20. Compositions of commercial sperm body alcohol (weight %)

Component alcohols	Sample 1	Sample 2
Saturated alcohols		
C_{16}	25.3	28.8
C_{18}	14.1	10.0
C_{20}	0.2	—
Unsaturated alcohols (Monoethennoids)		
C_{16}	13.3	10.5
C_{18}	38.2	41.9
C_{20}	4.6	6.8
C_{22}	3.1	1.2
(Diethenoids)		
C_{20}	0.5	0.6
C_{22}	0.7	0.2

こゝに得られた近海産抹香体油アルコールの組成は、Hilditch and Lovern[1], Weitkamp and Brunstrum[5]等が、抹香皮油アルコールに対して提出した組成に対して、ヘキサデセノールとオクタデカノールがかなり多いことが特色であり、その分だけオクタデセノールが少くなつているのが目立つている。これも又筆者等の予想した通りである。又微量ではあるが、初留部中に炭化水素の存在が推測された。

体油アルコールの組成を脳油アルコールの組成と比較してみると、ヘキサデカノールが少く、オクタデセノールの含量が多い。従つてオクタデセノールの原料としては体油の方が優つていることが一般的な大きな特長である。

又脳油アルコールの場合とちがつて、C_{20}, C_{22} のモノエセノイドアルコール、及びヂエセノイドアルコールの存在が認められた。

Fr.1の炭化水素を分離した後、ヒドロキシル価、平均分子量等を測定してみなければ断言することはできないが、体油アルコール中には C_{11} の飽和、不飽和アルコールは共に存在しないか、又は存在しても極めて少いものゝようである。

§3. ウインターリングによつて得た体油アルコールの組成
Composition of wintered body body alcohol

現在体油アルコールをウインターリングして、沃素価の高い液体アルコールが製造され市販されている。これを分留して、留分の分析を行つた結果は第21表に示す通りであつた。

Table 21. Fractional distillation of wintered body alcohol
Vacuum ; 1 mmHg
Reflux ratio ; 1 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Bath	Gr	%			
1	~145	~204	410	4.1	24.5	226.4	247.9
2	~149	~212	990	9.9	35.6	231.5	242.4
3	~150	~214	920	9.2	31.3	229.0	245.1
4	~152	~216	1020	10.2	43.6	228.3	245.7
5	~156	~221	1010	10.1	70.0	213.1	263.3
6	~157	~226	1060	10.6	88.0	213.2	263.2
7	~158	226	980	9.8	88.4	209.9	267.3
8	158	~227	1030	10.3	89.3	209.4	268.0
9	~159	~228	990	9.9	88.6	209.4	268.0
10	~160	~230	810	8.1	87.4	208.8	268.7
Res.	—	—	780	7.8	93.9	178.2	314.9
Original alcohol			10,000	—	70.2	211.3	265.5

Table 22. Composition of wintered body alcohol

Alcohols	Weight %
Saturated	
C_{16}	20.7
C_{18}	7.3
Unsaturated (Monoethenoids)	
C_{16}	12.6
C_{18}	51.4
C_{20}	1.3
C_{22}	2.7
(Diethenoids)	
C_{20}	1.0
C_{22}	2.8

計算された組成は第22表に示す。

ウインターリングによつて、オクタデカノールは大部分除去され、又ヘキサデカノールもかなり除かれて、オクタデセノールは51%まで濃縮された。不飽和アルコールは合計72%である。

又 Fr.1 のヒドロキシル価が Fr.2 より低いことから、やはり微量の炭化水素の存在が予想され、此のものは液体部に濃縮される傾向にあることが判る。

§ 5. 市販溶剤分別オレイルアルコールの組成
Composition of commercial "oleyl alcohol" obtained by low temperature crystallization from solvent

酸化蒸溜によつて得られた原料体油アルコールをウインターリングして、不飽和アルコールを濃縮したものゝ組成の一例は、前節に述べた。

このものを更に溶剤に溶解し、低温に冷却して、析出する飽和アルコールを濾別して得た液状アルコール（沃素価 85位）が、"溶剤分別オレイルアルコール" と言う名称で市販されている。引きつゞいてこの製品の組成も調べてみた。

分留の条件と分析の結果を才23表に示す。組成計算の結果は才24表に示す。

Table 23. Fractional distillation of commercial "oleyl alcohol" (obtained by low temperature crystallization from solvent)
Vacuum ; 1.0 mmHg, Reflux ratio ; 1 : 1
Packing ; Rachig ring and McMahon packing

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Bath	Gr	%			
1	~147	~208	280	2.8	33.4	206.4	271.9
2	~150	~210	560	5.7	52.9	229.7	244.3
3	~154	~212	910	9.2	63.4	229.8	244.2
4	~162	~213	980	9.9	77.3	217.7	257.8
5	~163	~214	990	10.0	89.1	212.0	264.6
6	~165	~217	980	9.9	91.1	211.0	266.0
7	~166	~219	1050	10.6	92.4	209.1	268.3
8	166	~220	990	10.0	92.7	208.9	268.6
9	166	~223	1010	10.2	92.8	208.4	269.3
10	166	~227	810	8.2	93.0	208.3	269.3
11	~168	~234	280	2.8	93.3	206.9	271.2
Res.	—	—	1070	10.8	97.9	176.4	318.1
Original alcohol			9,910	—	85.6	208.5	269.1

Fr.1,2の平均分子量が、Fr.3のそれより大きく出たことは、微量の炭化水素の存在によるものである。計算された組成は才23表に示す通りである。飽和アルコールは、ウインターリング製品より更に少くなり、不飽和アルコールは前者の72%から、更に88%に濃縮されているが、オクタデセノールの純成分は64%である。

ウインターリング、溶剤分別の両製品共に C_{20} の不飽和アルコールの方が、C_{22} の不飽和アルコールよりも少いことは、一見不思議に思われるが今後よく究明してみたい。

Table 24. Composition of commercial "oleyl alcohol"

Alcohols	Weight %
Saturated	
C_{16}	6.8
C_{18}	5.3
Unsaturated (Monoethenoids)	
C_{16}	13.6
C_{18}	63.8
C_{20}	2.8
C_{22}	6.6
(Diethenoids)	
C_{20}	Trace
C_{22}	2.1

§6. 市販 "蒸留オレイルアルコール" の組成
Composition of commercial "distillated oleyl alcohol"

"溶剤分別オレイルアルコール" を更に蒸留して、多少混入しているヘキサデカノールを初留部として除けば、一層純度の良いオクタデセノールが得られる筈である。この様な考えを実行に移す前に、予備的な試験を行つた。試料は "溶剤分別オレイルアルコール" の初留部を Cut した缶出液で若干着色したものである。之を分留して得た無色透明な留分の組成を調べた。試験の目的上残留部の組成は調べなかつた。

分留の条件と分析の結果は才25表に、又組成計算の結果は才26表に示す。

Table 25. Fractional distillation of commercial "distillated oleyl alcohol"
(Purer oleyl alcohol obtained from the "commercial oleyl alcohol" by low temperature solvent extraction method)
Vacuum ; 3.0 mmHg
Packing ; Rachig ring and McMahon packing

Fraction	Boiling point (°C)	Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Mean molecular weight
		Gr	%			
1	~152	800	2.5	50.8	228.9	245.1
2	~161	1030	3.2	55.9	220.8	254.1
3	~163	910	2.8	62.8	219.0	256.2
4	~172	1930	5.9	73.7	215.8	260.1
5	~173	1940	6.0	73.1	213.0	263.4
6	~176	1910	5.9	80.4	212.3	264.4
7	~177	1950	6.0	83.3	210.6	266.5
8	177	1930	5.9	85.3	209.4	268.0
9	~179	1950	6.0	86.6	208.3	269.4
10	179	1930	5.9	88.0	207.1	270.9
11	~180	3890	12.0	90.3	207.1	270.9
12	~182	3960	12.2	91.3	206.7	271.4
13	~185	1900	5.9	92.2	207.0	271.1
14	~191	2900	8.9	92.3	204.3	274.6
15	~196	1150	3.6	92.9	198.6	282.5
16	~197	1120	3.5	92.9	190 7	294.2
17	~200	1220	3.8	97.2	190.1	295.2
Original alcohol		32,420	—	87.5	198.2	283.1

飽和、不飽和の C_{16} アルコールは合計9%にへり、オクタデセノールは69%に濃縮された。しかしオクタデカノールもかえつて濃縮されエイコセノールの存在 (14%) が目立つてきた。しかし C_{22} アルコールは残留部として完全に除去されているものゝようである。又同時にヘキサデセノールも減少した。

以上の試験の結果から見ると、純度の高いオクタデセノールを得るには、先ず精留によつて、C_{18} の飽和、不飽和に富む部分を分け、之をウインターリング又は、溶剤分別によつて飽和成分と不飽和成分とに分けるのが合理的であると言う決論に達する。

Table 26. Composition of commercial "distillated oleyl alcohol"

Alcohols	Weight %
Saturated	
C_{16}	3.7
C_{18}	6.9
C_{20}	Trace
Unsaturated (Monoethenoids)	
C_{16}	5.5
C_{18}	68.9
C_{20}	14.0
(Diethenoids)	
C_{20}	0.9

§ 6. 水添硬化アルコールの組成
Composition of hydrogenated alcohols

抹香アルコールの市販製品としては、前記のもの丶外に、不飽和アルコールを含まない水添硬化アルコールがある。これはウインターリング又は溶剤分別によつて、液体アルコールを濃縮する際、副産物として得られるものを利用して製造するのが最も合理的である。このような製品も現在〝セタノール〟と言う商品名で広く市販されている。

又溶剤分別と蒸留を併用して得た、オクタデセノールを水添して得た製品も特殊な用途があるらしく、〝オクタデカノール〟の商品名で最近市販され初めた。以下此等のものについて組成を調べた結果を報告する。

〔1〕 市販セタノールの常圧蒸留

N. F. 規定によれば硬化セタノールは、mp. 45～50°C, 酸価2以下、沃素価5以下、ヒドロキシル価218～238で、常圧において、316～336°Cの間に90%以上留出しなければならぬこと丶なつている。常圧における蒸留曲線を得る為、次の実験を行つた。又留分の分析を行い一応組成も計算してみた。

蒸留に用いた試料は、脱油アルコールをウインターリングして得た固形部（沃素価23～25）を極度水添したもので、沃素価は0.33, ヒドロキシル価は223.8であつた。

蒸留には規定通りのクライゼンフラスコを用い、加熱はマントルヒーターで行つた。マントルヒーターの加熱温度をスライダックで調節すれば、温度はきわめて容易に調節でき、しかも最後の一滴まで分解せずに蒸留できる。

蒸留の条件、分析の結果は才27表に、計算した組成は才28表に示した。

Table 26. Atmospheric distillation of commercial 〝cetanol〟
Atmospheric pressure ; 753 mmHg
Distillation apparatus ; Claisen flask

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Vapor	Liquid	Gr	%		
1	～307	～330	11.50	8.9	230.0	243.9
2	～308	～331	14.95	11.6	228.6	245.4
3	～309	～332	14.50	11.3	227.1	247.1
4	～311	～333	11.40	8.9	227.0	247.2
5	～312	～334	11.25	8.7	225.9	248.4
6	～313	～336	11.35	8.8	223.8	250.7
7	～314	～337	10.30	8.0	223.4	251.2
8	～316	～339	11.05	8.6	221.1	253.8
9	～318	～343	12.75	9.9	218.6	256.7
10	～323	～356	11.40	8.9	213.1	263.3
11	～324	～382	8.30	6.5	203.7	275.4
Original 〝cetanol〟			129.75	—	223.8	250.7

* Whole sample was distillated, there was no residue

Table 28. Composition of commercial 〝cetanol〟

Saturated alcohols	Weight %
C_{16}	66.5
C_{18}	32.4
C_{20}	1.1

〔2〕市販セタノールの組成
Composition of commercial "cetanol"

つぎいて、Helix 型精密分留装置（相当理論段数25）を用いて分留を行い、市販セタノールの組成を調べてみた。試料は前試験と同一のものである。前試験の結果からみてフラクションは5つしか採らなかつた。
分留の条件と分析の結果は才29表に、計算された組成は才30表に示した。

Table 29. Fractional distillation of commercial "cetanol"
Vacuum ; 1.0 mmHg
Apparatus ; Heated fractionating column (60 cm), packed with helix wire

Fraction	Temperature (°C)			Yield		Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Middle	Bath	Gr	%		
1	~147	~168	~196	40.0	8.1	238.1	235.6
2	~155	~184	~214	86.0	17.3	231.3	242.6
3	~159	~192	~215	176.0	35.5	227.1	247.1
4	~162	~193	~217	84.5	17.0	225.3	249.0
Res.	—	—	—	109.5	22.1	203.9	275.2
Original "cetanol"				496.0	—	225.5	248.8

Table 30. Composition of commercial "cetanol"

Saturated alcohols	Weight %
C_{14}	1.8
C_{16}	65.3
C_{18}	29.0
C_{20}	3.9

これを常圧蒸留によつて得た組成と比較してみると次の通りである。

Table 31. Composition of commercial "cetanol"

Component alcohols (saturated)	Determined by distillation under atmospheric pressure	Determined by fractional distillation in vacuum
C_{14}	—	1.8%
C_{16}	66.5%	65.3
C_{18}	32.4	29.0
C_{20}	1.1	3.9

すなわち、簡単なクライゼンフラスコを用いて常圧で分留しても、組成に関する一応の知見は得られる。（それ程、硬化セタノールの組成は単純である。）しかし精密分留によれば、少量成分をも更に詳しく定量できることがよく判る。精留によつて、テトラデカノールが存在することと、エイコサノールが常圧蒸留によるよりも、より多く存在することが認められたのである。
このことは脱油アルコールのウインターリングにおいては、テトラデカノールの大半が固形部に移行することを示している。Fr. 2のヘキサデカノールの純度は99.5 Wt%（99.6モル%）である。

〔3〕市販オクタデカノールの組成
Composition of commercial "octadecanol"

続いて市販オクタデカノールの組成も調べてみた。分留の条件及び分析の結果は才32表に示す。又計算された組成は才33表に示す。

Table 32. Fractional distillation of commercial "octadecanol"
Vacuum ; 0.1 mmHg
Apparatus ; Heated fractionating column (60 cm), packed with helix wire

Fraction	Temperature (°C)		Yield		Hydroxyl value	Mean molecular weight
	Top	Bath	Gr	%		
1	128	206	4.10	1.3	218.1	257.3
2	133	212	55.76	17.8	217.4	258.1
3	136	216	54.17	17.3	215.4	260.5
4	140	224	58.73	18.7	211.7	265.1
5	144	229	66.26	21.1	205.6	272.9
Res.	—	—	74.74	23.8	191.6	292.8
Original "ocadecanol"			313.76	—	208.6	269.0

Tablc 33. Composition of commercial "octadecanol"

Saturated alcohols	Weight %
C_{16}	17.0
C_{18}	61.8
C_{20}	21.2

ヒドロキシル価 208.6，一見殆んどオクタデカノールのみからなると思われる製品も、分留して組成を調べてみると、主としてオクタデカノールを62%しか含まず外に C_{16}，C_{20} を38%も含んでいることが判つた。
Fr.5のオクタデカノールの濃度は、90.7 Wt% (91.5モル%) であつた。

文　　献

1) T.P. Hilditch and J.A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 47, 365T (1929)
2) T.P. Hilditch : The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes, P. 167 (1927)
3) H. Stage : Fette und Seifen, 53, 677 (1951)
4) 千田寿一：油脂化協，2，6 (1953)
5) A.W. Weitkamp and L.C. Brunstrum : Oil & Soap, 18, 47 (1941)

§§ 6. 4成分系計算法の信頼性に対する検討
Examination of the reliability of the calculation method for 4 constituents system

抹香アルコールの場合には、その成分を予め別けて特定な成分に限定する方法（例えば脂肪酸における鉛塩アルコール法）がないこと、又このようなものゝ留分を2成分系ないし3成分系として、計算すること自身についても難点があることは第1章で論じた。

又第2章においては、直観的ではあるが、4成分系として留分の組成の計算を行うのが妥当であるという結論を得た。

しかし4成分系の解を得る為には、一つの仮定が成立たなければならぬのであるが、これが果して成立するかどうかと言う点に大きな不安があるわけで、その事については、Hilditch 氏も既に述べている通りである。

4成分系計算法はどの程度まで信頼し得るものであろうか。理論的には証明できないので、種々の方法によつて検討した結果をこゝに報告する。尚、試料はすべて前章の実験において得られたもので、前述のように大量の試料を処理して多量の留分を得たことは以下の実験を行うに当つて誠に好都合であつた。

§1. 分子屈折による検討
Examination by molecular refraction

単体の分子屈折（MR）は、Lorenz-Lorenz の式

$$MR=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$$

で表わされる。又混合液においては、

$$\left.\begin{aligned}\overline{MR}&=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{\overline{m}}{d}=\theta_1 MR_1+\theta_2 MR_2+\theta_3 MR_3+\theta_4 MR_4\\ \overline{m}&=M_1\theta_1+M_2\theta_2+M_3\theta_3+M_4\theta\end{aligned}\right\}$$

の関係が成立つとされている[1]。

但し、MR_1, MR_2, MR_3 MR_4：各純成分の分子屈折で、原子屈折の和として計算できる。

θ_1, θ_2, θ_3, θ_4：混合液における各成分のモル濃度。

M_1, M_2, M_3, M_4：各純成分の分子量で既に知られている。

$\overline{m}$：混合液の平均分子量、抹香アルコールの場合はヒドロキシル価からも計算できる。$\left(\overline{m}=\frac{56108}{\text{Hydroxyl value}}\right)$

d：混合液の比重の実測値

n：混合液の屈折率の実測値

従つて4成分系として得た θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 の計算値が正しければ、$\frac{\overline{m}}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$ から求めた分子屈折(1)と、$\theta_1 MR_1+\theta_2 MR_2+\theta_3 MR_3+\theta_4 MR_4$ から求めた分子屈折(2)とは等しい筈である。以下はこのような見地から検討を行つてみた結果である。

I 硬化セタノールの2成分系留分に対する検討

先ず手始めに簡単な上記の飽和2成分系に対して検討を行つてみた。即ち§§5, §6で組成々分について報告した、硬化セタノールの各留分について、屈折率と比重を測定した。(才34表)

Table 34. Analysis of fractions of commercial "cetanol"

Fraction	Refractive index n_D^{55}	Specific gravity d_4^{55}
1	1.4378	0.8136
2	1.4393	0.8158
3	1.4398	0.8159
4	1.4402	0.8176
Res.	1.4419	0.8210
Original alcohol	1.4399	0.8174

又各留分及び原料セタノールの重量組成とモル分率は才35表に示す通りである。

Table 35. Composition of fractions of the commercial "cetanol"

Fraction	Weight %				Molar fraction			
	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
1	21.93	78.07			24.11	75.89		
2		99.54	0.46			99.59	0.41	
3		81.92	18.08			83.49	16.51	
4		74.38	25.62			76.41	23.59	
Res.			82.14	17.86			75.69	24.31
Composition (%)	1.77	65.30	28.99	3.94	2.07	67.68	26.93	3.32

屈折率と比重から計算した分子屈折(1)と、組成々分のモル分率から求めた分子屈折(2)を比較して才36表に示す。

Table 36. Molecular refraction of fractions of commercial "cetanol"

Fraction	Molecular refraction (1) $= \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\bar{m}}{d}$	Molecular refraction (2) $= \Sigma \theta MR$	(2)/(1)
1	76.01	75.39	0.992
2	78.26	77.65	0.992
3	79.78	79.14	0.992
4	80.32	79.79	0.993
Res.	88.65	89.09	1.005
Original alcohol	80.20	80.52	1.004

分子屈折(1), (2)はきわめて良く一致している。この事は各留分がC_2nと$C_2(n+1)$の2飽和成分のみからなつていることを裏付けるもので、我々の精留装置によれば不飽和成分を含む場合においても、留分は4成分以上を含まない事を示している。勿論原料アルコールは組成計算の結果に従つて、$C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$の4成分系として分子屈折(2)を計算した。この事から分子屈折の比較は、飽和、不飽和の4成分系組成計算結果に対しても有力な検討法であることが認められる。

次に原子屈折から計算した抹香成分アルコールの分子屈折を示しておく。(才37表)

Table 37. Molecular refraction of sperm whale alcohols (calculated from the atomic refraction)

Alcohols	Molecular refraction
Saturated	
C_{14}	66.377
C_{16}	77.613
C_{18}	86.849
C_{20}	96.085
Unsaturated (Monoethenoids)	
C_{14}	67.910
C_{16}	77.146
C_{18}	86.382
C_{20}	95.618
C_{22}	104.854
(Diethenoids)	
C_{20}	95.151
C_{22}	104.387

Ⅱ. 抹香体油アルコール(2)の4成分系留分に対する検討

更に4成分系の留分に対しても検討してみた。抹香体油アルコール(2)の各留分の比重と屈折率を測定し（才38表)、又重量組成をモル分率に換算して才39表に示す。屈折率は二人の測定値の平均値をとつた。

Table 38. Analysis of sperm body alcohol -2-

Fraction	Mean molecular weight	Refractive index n_D^{t0} (1)	(2)	Average	Specific gravity d_4^{5u}
1	245.2	1.4396	1.4399	1.43975	0.8173
2	242.3	1.4408	1.4411	1.44095	0.8204
3	242.6	1.4410	1.4417	1.44135	0.8211
4	246.6	1.4421	1.4418	1.44195	0.8237
5	256.8	1.4453	1.4452	1.44525	0.8241
6	266.3	1.4491	1.4490	1.44905	0.8273
7	266.5	1.4493	1.4494	1.44935	0.8290
8	267.8	1.4498	1.4495	1.44965	0.8288
9	267.8	1.4500	1.4497	1.44985	0.8288
10	267.2	1.4501	1.4501	1.45010	0.8291
Res.	300.4	1.4589	1.4585	1.45870	0.8453

Table 39. Composition of distillated fractions of sperm body alcohol -2-

Fr.	Weight %								Molar fraction							
	Saturated		Monoethenoid				Diethenoid		Saturated		Monoethenoid				Diethenoi	
	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}	C_{20}	C_{22}	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}	C_{20}	C_{22}
1	67.82	8.73	18.91	4.54					68.64	7.91	19.30	4.15				
2	79.02	0.10	19.21	1.67					79.03	0.09	19.37	1.51				
3	76.10	0.90	20.90	2.10					76.19	0.81	21.10	1.90				
4	63.16	12.86	18.06	5.92					64.29	11.73	18.54	5.44				
5	21.39	25.54	20.40	32.67					22.67	24.26	21.80	31.27				
6	2.00	13.78	5.33	78.89					2.20	13.58	5.91	78.31				
7	1.74	12.04	5.61	80.61					1.91	11.86	6.22	80.01				
8	1.00	10.80	1.50	86.70					1.11	10.70	1.67	86.52				
9	0.11	12.09	1.43	86.37					0.12	11.99	1.60	86.29				
10	1.54	14.46	2.92	91.08					1.70	14.30	3.25	80.75				
Res.					77.56	13.67	6.79	1.98					78.58	12.55	6.49	1.84
Orig. alc.	28.8	10.0	10.5	41.9	6.8	1.2	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—

又分子屈折(1), (2)を比較して第40表に示した。

Table 40. Molecular refraction of distillated fractions of commercial sperm body alcohol – 2 –

Fraction	Molecular refraction (1) $= \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\bar{m}}{d}$	Molecular refraction (2) $= \Sigma\theta MR$	(2) / (1)
1	79.03	78.62	0.995
2	77.99	77.66	0.996
3	78.07	77.76	0.996
4	79.20	79.09	0.999
5	82.95	82.49	0.994
6	86.36	85.71	0.992
7	86.27	85.70	0.993
8	86.76	86.18	0.993
9	86.81	86.28	0.994
10	86.63	86.00	0.993
Res.**	97.11	96.79	0.997

** Calculated as 4 unsaturated constituents system

第40表の分子屈折の比較の結果をみると、むしろ2成分系の硬化セタノールの場合よりも、良く一致していることを判る。すなわち、4成分系計算法によつて得られた抹香アルコールの組成は、十分信頼し得るのであると考える。

§ 2. 留分の再精密分留による検討
Examination by redistillation of a fraction

蒸留によって得られた一つの留分を、更に精留して幾つかの留分に別け、この各留分の測定値から求めた組成が、原留分を4成分系として測定値から計算したもとの組成が一致するかどうか、又再精密蒸留の留分中に我々の立場からみても、3成分系としなければならぬものが現われるかどうかと言う事は、筆者等としては極めて興味あることと考え、以下の実験を行つた。

試料は溶剤分別粗オレイルアルコールを蒸留した際の Fr.6 で、我々は4成分系としたがかなりオクタデセノールが濃縮（88%）されているものである。オクタデセノールを目安にして、又このものを更に濃縮して得たいと言う目的を抱いて、精留をヘリックス型精密分留装置（相当理論段数25）によつて行つた。

蒸留と分析の結果は第41表、重量組成及びそれから計算したモル分率は第42表に示す通りであつた。

Table 41. Fractional redistillation of fraction 6 of commercial "oleyl alcohol"
Vacuum ; 0.3 mmHg
Apparatus ; Heated fractionating column (60 cm), packed with helix wire

Fr.	Temperature (°C)			Yield		Iodine value	Hydroxyl value	Refractive index n_D^{50}	Specific gravity d_4^{50}
	Top	Middle	Bath	Gr	%				
1	144	205	221	47.7	16.0	86.9	213.9	1.4500	0.8293
2	145	206	222	68.5	23.0	89.8	211.7	1.4501	0.8295
3	145	209	223	70.3	23.6	89.8	209.4	1.4502	0.8295
4	146	220	234	84.4	28.4	91.3	209.7	1.4504	0.8296
Res.	—	—	—	26.5	8.9	91.2	208.7	1.4538	0.8400
Original fraction alcohol				297.4	—	89.2	210.5	1.4502	0.8307

Table 42. Composition of the redistillated fractions of fraction 6 obtained from commercial "oleyl alcohol"

Fr.	Weight %				Molar fraction			
	Saturated		Unsaturated		Saturated		Unsaturated	
	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}
1	2.73	7.45	17.98	71.84	2.95	7.23	19.62	70.20
2	1.13	5.06	10.35	83.46	1.24	4.95	11.41	82.40
3	0.52	4.69	1.79	93.00	0.58	4.64	1.99	92.79
4	0.35	3.40	2.65	93.60	0.39	3.36	2.95	93.30
Res.	—	3.53	—	96.47	—	3.50	—	96.50

原留分の組成と、再分留した留分の測定値から得られた組成を比較して次43表に示す。

Table 43. Comparison of the composition of original fraction and the composition calculated from the redistillated fractions

Component alcohols	Saturated alcohols		Unsaturated alcohols	
	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}
Composition of original fraction	0.8	5.4	5.8	88.0
Composition calculated from redistillated fractions	0.9	4.7	6.4	88.0

小量成分の間では多少のくいちがいがあるようであるが、原留分組成から逆算したヒドロキシル価は、210.5, 沃素価は89.2で、もとの実測値と良く一致しているし、又再分留によつて計算し直した組成から逆算したヒドロキシル価、210.6, 沃素価90.0ともきわめて良く一致している。

従つて計算された組成の間における、この程度のくいちがいは、わずかな測定の実験誤差によつても当然起り得ると考えるべきものであろう。

原留分及び各留分の分子屈折の比較は次44表に示す通りでやはりよく一致している。

すなわち、ある特定成分を多量（88%）に含有している4成分系の留分を、再精密分留してみたにもあるかかわらず、3成分系と認めて良い様な留分は遂に得られず、僅かに残留分が2成分系として認められた。

従つて抹香アルコールの分留による組成の決定に当つては、各留分を3成分系ではなく、4成分系と初めから考えて計算を行うのが適当であり、又進歩した精留装置が容易に入手できる今日では、抹香アルコールを精留して得た留分中には4成分以上を含まないことが、この再分留によつて証明されたわけである。

Table 44. Molecular refraction of redistillated fractions of fraction 6 obtained from commercial "oleyl alcohol"

Fraction	Molecular refraction (1) $= \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\bar{m}}{d}$	Molecular refraction (2) $= \Sigma\theta MR$	(2) / (1)
1	85.00	84.34	0.992
2	85.88	85.24	0.993
3	86.84	86.17	0.992
4	86.74	86.09	0.993
Res.	86.32	86.40	1.001
Original fraction	86.26	85.80 *	0.995
		85.73 **	0.994

* Calculated from the composition of original fraction

** Calculated from the composition of redistillated fractions

§3. 低温溶剤結晶法による検討

Examination by low temperature crystallization from solvent

蒸留によって得られた留分を更に細かく分ける方法としては、留分の再蒸留の外に低温溶剤結晶法がある。前節の再蒸留は成素数の相異による細分法であり、本節の方法は飽和成分と不飽和成分の溶剤に対する溶解度の相異に基く細分法である。この試験においては、§§5の試験において得られた留分の中、3成分系と見なされるものをとり、それらがやはり想定された通りの組成であるかどうかを確めることによって、4成分系組成計算法の信頼性を検討しようとした。

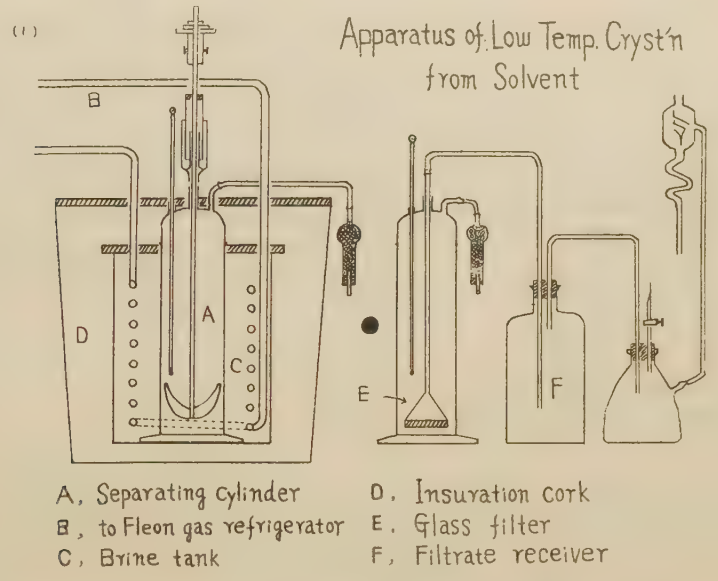
市販脳油アルコール(2)のFr.11の低温溶剤分別

Low temperature separation from solvent of fr.11 obtained from commercial sperm whale head alcohol -2-

この留分は抹香アルコールの分留において稀に現われた3成分系の留分である。これを溶剤で細分して、各フラクションの組成と成分とを調べ、其が既に我々が想定し計算したもとの組成と一致すれば、使用した精密分留装置の相当理論段数が十分であって、一留分中には炭素数の2つちがう飽和、不飽和の3成分しか含まれていないと言う保証が与えられる。又他の留分も4成分以外を含まないと言うことが、消極的ではあるが保証されたわけである。

装置：才6図に示す。

Fig. 6



低温溶剤分別結晶法：試料50Grを円筒Aにとり精製アセトン350cc（濃度12.5%）を加えた。ブラインタンクの温度を－10°C，円筒A内の液温を－4°Cに調節しながら、3時間攪拌を続け結晶を折出させた。この温度を保ちながら、攪拌器を硝子フィルター付濾斗と交換し、吸引濾過して結晶部（Ppt.1）とアセトン可溶部に別けた。アセトン可溶部は25%溶液になるまで減圧濃縮した後、更にブラインタンクの温度を－22°C，円筒Aの液温を－16°Cまで冷却して3時間攪拌した後、吸引濾過して再び結晶部（Ppt.2）と濾液（Filt.）とに別けた。

原料及び各フラクションの分析結枚は才45表に示す。

Table 45. Analysis of fractions obtained by low temperature crystallization from solvent

Fraction	Crystallization temperature (°C)	Yield (gr)	Refractive index n_D^{50}	Specific gravity d_4^{50}	Melting point (°C) (Claud point)	Iodine value	Hydroxyl value
Ppt. -1	- 4	9.5	1.4471	—	48.5~49.6	45.5	208.7
Ppt. -2	- 16	27.7	1.4506	0.8328	(-0.4~ 0.5)	92.0	208.9
Filtrate	—	11.8	1.4528	0.8403	> - 11.5	92.4	206.1
Orig. alc.	—	49.0	1.4503	0.8311		83.6	208.5

計算された、原留分とフラクションの組成は才46表に示す。

Table 46. Composition of sperm whale head alcohol fraction 11

	Yield (gr)	Saturated		Unsaturated	
		C_{16}	C_{18}	C_{18}	C_{20}
Original fracton	50	— %	11.4 %	86.9 %	1.7 %
Ppt. 1	9.5	2.1	49.8	48.1	—
Ppt. 2	26.7	—	2.6	97.3	Trace
Filt.	11.8	—	1.0	84.5	14.6
Total	49	0.4	11.4	84.7	3.5

3成分系としてしか計算できなかつた留分も低温溶剤結晶法で分別すると、きわめて微量のヘキサデカノールを含む4成分系であることされた。C_{16}, C_{18}, C_{20} と炭素数が4つちがう成分が共存していることなるわけである。しかし C_{16} の量はきわめて僅かで、測定値のフレを考慮すればヘキサデカノールの存在は無視し得る程である。

即ち分別して求めた成分アルコールの種類も組成も、原留分から求めたものとヒドロキシル価、沃素価測定の実験誤差の範囲内で十分良く一致している事から一留分中には炭素数が2つ違つた4成分のアルコールしか存在せぬとする我々の考えは妥当を欠くものでないと言い得るであろう。

Ppt.2においては濃度97%のオクタデセノールが得られた。

又 -0.4°~0.5°C においても 100gr のオクタデセノールは、約2.8gr のオクタデカノールを溶解することが知られた。

§ 5. $KMnO_4$ 酸化法による検討
Examination by $KMnO_4$ oxidation

およそ3乃至4成分以上を含まないと見なし得る抹香アルコール留分中には、炭素数の2ちがつた飽和アルコール1乃至2成分、と不飽和（モノエセノイド）アルコール1乃至2成分とが含まれているのが普通である。

このような留分をアセチル化した後、$KMnO_4$ で酸化すれば不飽和成分はすべて一塩基酸又は二塩基酸に酸化分解され、飽和アルコールだけが中性成分として残る。

酸性成分を除去した後の飽和中性成分の組成を調べ、之が4成分系組成計算法で求めた飽和成分の組成と一致すれば、この計算法は十分信頼し得るものとすることができる。

試料として脳油アルコール試料(2)の Fr.4（3成分系）及び Fr.7（4成分系）とを使用した。仮定なしに計算された3成分系の組成と仮定を用いて計算した4成分系の組成と何れが実験結果において良く一致するかを比較する為である。試料の特性値は才17表に示す通りである。

Table 47. Analysis of sample fraction alcohol

Sample fraction alcohol	Iodine value	Hydroxyl value	Refractive index n_D^{50}	Specific gravity d_4^{50}	Melting point °C
Head alcohol (2), fr 4	18.0	232.8	1.4411	0.8212	46.5～47.8
Head alcohol (2), fr. 7	35.5	226.2	1.4433	0.8241	40.0～41.2

測定されたヒドロキシル価、沃素価から計算した組成は才48表に示す。

Table 48. Calculated compositions of sample fraction alcohol (wt %)

Sample fractions	Saturated alcohols			Unsaturated alcohols	
	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{16}	C_{18}
Fr. 4	3.4	79.6	—	17.0	—
Fr. 7	—	51.1	14.2	24.5	10.2

このものをアセチル化して得られるはずのものの組成及びその鹸化価、沃素価の計算値は才49表に示す通りである。

Table 49. Composition (wt %) and properties calculated as above alcohol were completely acetylated

Sample fractions	Saturated acetates			Unsaturated acetates		Iodine value	Saponification value
	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{18}	C_{20}		
Fr. 4	3.5	79.5	—	17.0	—	15.3	199.0
Fr. 7	—	51.3	14.0	24.6	10.1	29.2	193.4

脳油アルコール留分のアセチル化：

各留分アルコール試料100grを2倍量の無水酢酸と共に、逆流冷却下に2時間半加熱し、冷後過剰の無水酢酸を熱水で分解し、浮上した油状物質を分液濾斗で分け、メチルオレンヂ中性となるまで水洗した後、乾燥濾紙で熱濾過し、脳油アルコール留分のアセテートを得た。収量及びアセテートの分析の結果は才50,51表に示す。

Table 50. Yield of acetate

Sample fractions	Sample alcohol	Acetic anhydride	Yield of acetate	
			Gr	% for theoretical
Fr. 4	101 gr	200 gr	111 gr	93.6
Fr. 7	107 gr	200 gr	125 gr	95.5

Table 51. Analysis of obtained acetate

Acetate samples	Iodine value	Saponification value	Refractive index n_D^{50}	Specific gravity d_4^{50}	Mean molecular weight (1)	Mean molecular weight (2)	Melting point °C
Acetate of fr. 4 alcohol	15.2	199.8	1.4528	0.8428	280.8	278.1	21.1～22.4
Acetate of fr. 7 alcohol	29.4	195.0	1.4351	0.8449	287.8	288.8	18.0～18.7

Mean molecular weight (1) ; Calculated from the saponification value
Mean molecular weight (2) ; Determined by freezing point depression in benzol

こゝに示した平均分子量(1)は 56108/S.V., 平均分子量(2)はベンゾール溶液として、氷点降下法で測定されたものである。アセテートとすれば会合はおこらずアルコールの分子量は十分正確に測定できる。

但し各成分アルコールのアセテートの分子量、沃素価、鹸化価、分子屈折の理論値は才52表に示す通りである。

Table 52. Theoretical characteristics of acetates of sperm whale alcohols

Component alcohols of sperm whale oil (1)	Molecular weights			Characteristics of acetates		
		Acetates of sperm whale alcohols (2)	(2) / (1)	Iodine value	Saponification value	Molecular refraction
Saturated						
C_{14}	214.398	256.432	1.1961	—	218.80	77.74
C_{16}	242.448	284.486	1.1734	—	197.23	86.98
C_{18}	270.502	312.540	1.1554	—	179.52	96.21
C_{20}	298.556	340.594	1.1408	—	164.74	105.45
Unsaturated (Monoethenoid)						
C_{14}	212.378	254.416	1.1979	99.77	220.54	77.28
C_{16}	240.432	282.470	1.1748	89.86	198.63	86.51
C_{18}	268.486	310.524	1.1566	81.74	180.69	95.75
C_{20}	296.540	338.578	1.1418	74.97	165.72	104.98
C_{22}	324.594	366.632	1.1295	69.23	153.04	114.22
(Diethenoid)						
C_{20}	294.524	336.522	1.1427	150.83	166.73	104.52
C_{22}	322.578	364.616	1.1303	139.23	153.88	113.75

表中(2)/(1)として示した数値は、成分アルコールとそのアセテートの換算計数である。

アセチル化によつて得られたアセテートについて測定した鹸化価、沃素価から求めた各留分アセテートの組成は才53表に示す通りである。

Table 53. Composition of acetylated fractions calculated from the determined iodine and hydroxyl value

Samples	Saturated acetates			Unsaturated acetates	
	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{18}	C_{20}
Acetates of fr. 4	10.9	72.1	—	17.0	—
Acetates of fr. 7	—	58.2	8.6	26.5	6.8

これを原留分アルコールの組成から計算した組成と比較すると、幾分ちがつているようではあるが、しかし組成から計算された鹸化価及び沃素価と、得られたアセテートについて実測された鹸化価及び沃素価を比較してみると（才51, 52表）、実験誤差の範囲内（測定値の1%）で良く一致していることがわかる。要するに、わずかな測定の誤差によつて、才49表（計算値）と才53表（実験値）におけるような組成のちがいが現われるのである。

又、才51表に示した n_D^{50}, d_4^{50} 及び平均分子量(2)から計算した分子屈折は Fr.4 では 85.2, Fr.7 では 89.2, 又組成をモル分率に直して計算した分子屈折は、Fr.4 では 85.8, Fr.7 では 88.1で十分良く一致している。

$KMnO_4$ 酸化：

(1) Fr.4のアセテートの $KMnO_4$ 酸化

Fr.4のアセチル化物 25gr を 250cc のアセトン（予め $KMnO_4$ を加えて蒸留したもの）に溶解し、100gr の $KMnO_4$ の微粉末を少量ずつ約1時間を要して添加し、後6時間 CO_2 ガスを吹込みながら逆流冷却下に煮沸した。反応終了後アセトンを留去し、残部を減圧下に蒸発乾固した。

これに約500cc の水を加え、別に用意した硫酸々性 $NaHSO_3$ 水溶液を注加して、$KMnO_4$ 及び MnO_2 を還元溶解させた。未分解の中性物質を n-Hexan で数回抽出し、初め食塩水で、後 20%K_2CO_3 水溶液で洗滌した。n-Hexan 溶液を更に充分水洗した後 n-Hexan を留去して飽和アルコールのアセテートを得た。

(2) Fr.7のアセテートの $KMnO_4$ 分解

操作は大体同じであるが、攪拌を行つて反応を促させた。

両フラクションの分解されないアセテートの実収量と、組成から計算した理論収量を比較して才54表に示す。

Table 54. Actual and theoretical yield of undecomposed (saturated) acetates of alcohols by KMn o_4 oxydation

Acetates of alcohol fractions	Weight of used samples	Actual yield of saturated acetates	Theoretical yield of saturated acetates
Fr. 4	25 gr	19.5 gr	20.7 gr
Fr. 7	50 gr	32.9 gr	33.4 gr

アセテート飽和成分の精製及び分析：

Fr.4,7を$KMnO_4$で酸化して得られた飽和成分中には、K_2CO_3で洗つてもまだ中性の分解生成物（アルデハイド）が残つているかも知れない。Schiffの試薬で試験すると僅かな呈色が認められたのでアセトンで2回再結晶し、沈澱部と、濾液部に別けそれぞれ分析した。分析の結果は才55表に示す。

Table 55. Analysis of undecomposed (saturated) acetates

Fraction		Refractive index n_D^{50}	Melting point °C	Iodine value	Saponification value	Mean molecular weight	Yield (gr)
Fr. 4	Ppt.	1.4321	24.9～25.9	0.13	201.1	279.0	11.9
	Filt.	1.4310	22.0～23.0	0.09	202.1 (201.4)	277.6	6.1
Fr. 7	Ppt.	1.4331	24.7～25.4	1.57	192.7	291.2	24.1
	Filt.	1.4328	20.0～20.8	1.22	191.5 (192.4)	293.0	6.4

才55表の沃素価、鹸化価から計算した各留分の未分解飽アセテートの組成（上段）と、才49表において各留分の成分アルコールが完全にアセチル化されたとして求めた飽和アセテートのみの組成（下段（ ）内）とを対比してみると才56表に示す通りである。

Table 56. Composition of undecomposed (saturated) acetates

Fraction	Saturated acetates			Notes
	C_{16}	C_{18}	C_{20}	
Fr. 4	19.6	80.4	—	Calculated from table 55
	(4.2)	(95.8)	—	Calculated from table 49
Fr. 7	—	73.0	27.0	Calculated from table 55
	—	(78.6)	(21.4)	Calculated from table 49

完全に酸化されず一部残存したアルデハイドの影響は無視できぬが両者の間には多少のくいちがいが見られる。しかも3成分系として仮定なしに組成を計算したFr.4の方がくいちがいが大きく、むしろ4成分系として計算したFr.7の方が近似した組成を与えている。

又才49表から求めた飽和成分のみの鹸化価の計算値は、Fr.4で198.1, Fr.7では193.4であるのに対し、酸化未分解物の実測値は、Fr.4が201.4, Fr.7が192.4で、やはり4成分系として組成を計算したものゝ方が良い一致を示している。Fr.7の鹸化価のこの程度の相異は実験誤差の範囲内にあると認めてよいものである。

即ち、以上のような検討によつて、抹香アルコールの留分の組成を4成分系計算法によつて求めた結果は十分信頼すべきものであり、むしろ3成分系の計算法よりすぐれているとさえ考えられる。

文　　献

1) 戸田　盛和：液体構造論，P，10 (1947)

附　　記

抹香アルコールのアセテートの留分組成計算式の一例：

〔飽和2成分、不飽和2成分系〕

1. C_{14}「(A)，C_{15}「(B)，C_{14}(C)，C_{16}(D)

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\,(SE-193.63)}{9.908\cdot SE},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\,(220.54-SE)}{9.908\cdot SE}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)]\,(SE-197.23)}{21.577},\qquad D=\frac{[y-(A+B)]\,(218.80-SE)}{21.577}$$

2. C_{16}「(A)，C_{18}「(B)，C_{16}(C)，C_{18}(D)

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\,(SE-180.69)}{8.118\cdot SE},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\,(198.63-SE)}{8.118\cdot SE}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)]\,(SE-179.52)}{17.703},\qquad D=\frac{[y-(A+B)]\,(197.23-SE)}{17.703}$$

3. C_{18}「(A)，C_{20}「(B)，C_{18}(C)，C_{20}(D)

$$A=\frac{\bar{I}\cdot y\,(SE-165.72)}{6.773\cdot SE},\qquad B=\frac{\bar{I}\cdot y\,(180.69-SE)}{6.773\cdot SE}$$

$$C=\frac{[y-(A+B)]\,(SE-164.74)}{14.787},\qquad D=\frac{[y-(A+B)]\,(179.52-SE)}{14.787}$$

〔飽和2成分、不飽和1成分系〕

1. C_{14}(A)，C_{16}「(B)，C_{16}(C)

$$B=\frac{\bar{I}\cdot y}{89.86}$$

$$A=\frac{89.86\,(SE-197.23)-1.41\cdot\bar{I}}{1938.8}\cdot y$$

$$C=\frac{89.86\,(218.80-SE)-20.17}{1938.8}\cdot y$$

2. C_{16}(A)，C_{18}「(B)，C_{18}(C)

$$B=\frac{\bar{I}\cdot y}{81.74}$$

$$A=\frac{81.74\,(SE-179.52)-1.17\cdot\bar{I}}{1447.0}\cdot y$$

$$C=\frac{81.74\,(197.23-SE)-16.54\,\bar{I}}{1447.0}\cdot y$$

〔飽和2成分系〕

1. C_{14}(A)，C_{16}(B)

$$A=\frac{284.49-SE}{28.05}$$

$$B=\frac{SE-256.43}{28.05}$$

2. C_{16}(A)，C_{18}(B)

$$A=\frac{312.54-SE}{28.05}$$

$$B=\frac{SE-284.49}{28.05}$$

3. C_{18}(A)，C_{20}(B)

$$A=\frac{340.59-SE}{28.05}$$

$$B=\frac{SE-312.54}{28.50}$$

但しSEは鹸化当量

§§7. 要　　約
Summury

1. 主として飽和及びモノエセノイドアルコールからなる市販抹香アルコールの原料及び各種製品の組成は、Hilditch氏がながす鯨油の脂肪酸組成の決定に当つて提示した4成分系組成計算法を応用すれば、液体部と固体部を分けることなく、直ちに精密分留を行うことによつて知り得る筈であると予想した。
2. 抹香アルコールの留分の組成をヒドロキシル価と沃素価から求める実用的な4成分系組成計算式及び特殊な留分に適用すべき3成分系、2成分系の組成計算式を作つた。
3. 種々の市販抹香アルコールとして脳油アルコール（3試料）、体油アルコール（2試料）、ウインターリングした体油アルコール、溶剤分別オレイルアルコール、之を更に精製した蒸留オレイルアルコール、市販セタノール及び市販オクタデカノールの組成を上記の計算式を用いて調べた。
4. 精留によつて得た1留分は飽和及びモノエセノイドアルコールからなる4成分系でそれ以外の成分を含まないとする前提、及び4成分系組成計算に当つて用いる仮定（留分中のモノイセノイド2成分の平均分子量は、他の飽和2成分の其と等しい。従つて両者のヒドロキシル価も一致する。）が実際に成立つかどうかを次の様な種々の方法で検討した。

1) 分子屈折による検討
2) 留分の再精密分留による検討
3) 溶剤結晶法を用いた分別による検討
4) $KMnO_4$酸化法による検討

5. 以上のような検討を行つた結果、4成分系組成計算法によつて求めた各種市販抹香アルコールの組成は、十分信頼されて良いものであることを確かめ得た。

生産の合間にやつた仕事で未だ不満の点も多々あるが、過去のデータをまとめておく意味で一応こゝに整理して報告する。

終りに御校閲を頂いた東大森高次郎教授、当研究所長藤井久博士に深謝の意を表します。

印　刷　昭和32年5月20日
発　行　昭和32年5月30日

発行所　東京都千代田区丸ノ内2丁目3番地ノ2
（東京ビル五階）
日本水産株式会社

編集人　神奈川県小田原市十字3丁目700番地
日本水産株式会社研究所
藤井久

（非売品）

株式会社　共同印刷